

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

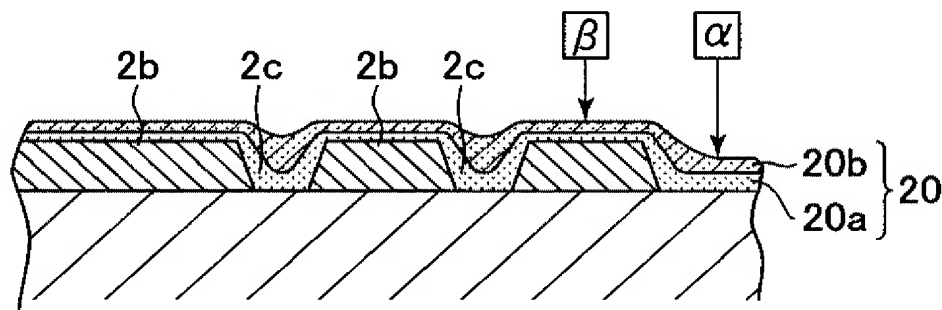
(10) 国際公開番号
WO 2005/085500 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23F 11/00, 17/00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003741 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 菅谷 哲一 (SUG-
AYA, Norikazu) [JP/JP]; 〒4088515 山梨県北杜市長坂町長坂上条 2 0 4 0 番地株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP). 堀込 昭彦 (HORIGOME, Aki-
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005) hiko) [JP/JP]; 〒4088515 山梨県北杜市長坂町長坂上条
(25) 国際出願の言語: 日本語 2 0 4 0 番地株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi
(26) 国際公開の言語: 日本語 (JP).
(30) 優先権データ: (74) 代理人: 小林 哲男 (KOBAYASHI, Tetsuo); 〒1050004
特願2004-063249 2004 年 3 月 5 日 (05.03.2004) JP 東京都港区新橋 6 丁目 1 7 番 2 号御成門ビル別館
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会 7 階 Tokyo (JP).
社キッツ (KITZ CORPORATION) [JP/JP]; 〒2618577
千葉県千葉市美浜区中瀬一丁目 1 0 番 1 Chiba (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF PREVENTING NICKEL LEACHING FROM COPPER ALLOY MADE LIQUID-CONTACT EQUIPMENT ITEM, PROTECTIVE FILM FORMING AGENT FOR NICKEL LEACHING PREVENTION AND CLEANER FOR NICKEL LEACHING PREVENTION

(54) 発明の名称: 銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤



(57) Abstract: With respect to, made of a copper alloy, such as bronze or brass, having undergone, for example, nickel-containing plating, a city water valve, water or hot water supply valve, pipe joint, strainer, faucet metal fitting, pump supply item, water meter, water cleaner, water or hot water supplier and other liquid-contact equipment items, for prevention of nickel leaching even when brought into contact with fluid such as city water, there are provided a method of preventing nickel leaching from copper alloy made liquid-contact equipment items, protective film forming agent for nickel leaching prevention and cleaner for nickel leaching prevention. In particular, there is provided a method of preventing nickel leaching from copper alloy made liquid-contact equipment items, comprising applying a protective film forming agent containing at least one member selected from among benzotriazole, benzotriazole derivatives and organic acids such as linear chain fatty acids to at least a liquid-contact surface of copper alloy made liquid-contact equipment items to thereby form a protective film by which nickel leaching is suppressed.

(57) 要約: 例えば、ニッケルを含むめっき処理が施された青銅、黄銅等の銅合金製の水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、ポンプ用品、水道メーター、浄水器、給水給湯器、或いはその他の接液器材において、水道水などの流体が接液しても、ニッケルが溶出することのない銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤を提供する。銅合金製接液器材の少なくとも接液面に、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、若しくは直鎖脂肪酸等の有機酸とから選ばれた少なくとも 1 種を含んで成る保護膜形成剤を施して保護膜を形成し、この保護膜により、ニッケルの溶出を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

WO 2005/085500 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤

技術分野

[0001] 本発明は、銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤に関する。

背景技術

[0002] 通常、水道用、給水給湯用の配管の途中や末端部位には、水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、ポンプ用品、水道メーター、浄水器、給水給湯器、或いはその他の接液器材が設けられており、これらの接液器材は、鑄造性、機械加工性並びに経済性に優れた青銅や黄銅などの銅合金製のものが多く用いられている。特に、青銅や黄銅製のバルブや継手等は、青銅にあつては鑄造性や機械加工性を、黄銅にあつては切削性や熱間鍛造性等の特性を良好にするため、鉛を所定量添加した合金が使用されている。しかし、このような鉛を含有した青銅・黄銅製の接液器材に水道水などの流体を供給すると、接液部表面層に析出している鉛含有金属の鉛部分が水道水に溶出するおそれがある。

[0003] そこで、飲用に供せられる水道水は、特定の方法によって行う評価検定方法によって、鉛溶出の水質基準が規定され、これに適合するものでなければならない。鉛は人体に有害な物質であることから、その浸出量は、極力少なくする必要がある、平成15年4月に鉛浸出基準の規制が強化されるに至っている。このような状況下において、現在では、素材から鉛を除去したいいわゆる鉛レス材料を用いて製造された銅合金製接液器材や、鉛を含有した従来材に酸洗浄処理、又はアルカリ洗浄処理などの各種の表面処理を施すことで鉛溶出を低減した銅合金製接液器材が流通しており、例えば、鉛溶出低減技術としては、以下に示すものがある(例えば、特許文献1乃至3参照。)

[0004] 特許第3345569号公報(特許文献1)に記載の鉛溶出防止方法は、本願出願人が開発したものであり、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛

を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液面を洗浄し、前記塩酸で接液面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を脱鉛化するようにしたことを特徴としており、特に、インヒビターとしての塩酸の代替にベンゾトリアゾール(BTA)を用いることで、変色及び腐食を抑制している。

[0005] 特開2002-180267号公報(特許文献2)に記載の鉛溶出防止処理法は、給排水用金具をベンゾトリアゾール系各種化合物溶液に浸漬して、前記金具表面に強固な皮膜を形成し、鉛溶出を防止する技術として開示されている。

[0006] また、特開2001-152369号公報(特許文献3)に記載の鉛溶出防止処理法は、給排水用金具を有機カルボン酸又はその塩を含有するエッチング処理液に浸漬して、前記金具表面の鉛を除去する技術として開示されている。

[0007] さらに、現在、上述した鉛溶出の改善に加え、人体に影響を及ぼすニッケル溶出の改善が急務となりつつある。バルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、或いはその他の接液器材には、外部表面の美観、耐食性、及び耐摩耗性の向上等の目的でニッケルめっきをはじめとした各種めっき処理が施されている。例えば、ニッケルめっき、ニッケル合金めっき、ニッケルクロムめっき、或いはニッケルスズめっき等が挙げられるが、これらニッケルを含んだめっき処理が行われると、接液器材の口元部位にめっきが回り込んで付着する。

[0008] 図1は、ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)の断面図であり、図2は、図1に示す口元部位の部分拡大断面図である。図2に示すように、めっき2が施された接液器材1の口元部位には、クロムめっき2aと複層状態にないニッケルめっき2bが存在している。これは電流密度範囲の違いによって、クロムめっき2aよりもニッケルめっき2bが口元内側に回り込むことによるものであるが、この状態において、これら接液器材1に水道水などの流体を供給すると、接液部1aに露出して付着したニッケルめっき2bが流体中に溶出するおそれがある。

[0009] 図3は、図2のB部拡大断面図であり、同図に示すように、腐食電位の高い金属である銅(接液部1a)と腐食電位の低い金属であるニッケル(ニッケルめっき2b)が接触した状態において、通電性の良い水道水などの流体が両者に接液すると電氣的に導通となり、腐食電位の低いニッケル(ニッケルめっき2b)が腐食電位の高い銅(接

液部1a)によりアノード分極を受けて腐食反応が起こり、ニッケルの酸化溶解が促進されるという異種金属接触腐食が発生する。さらに、ニッケルめっき2bには多数のピンホール2cが存在しており、なかにはニッケルめっき2bの下地である銅表面にまで達したものまで存在する。これに通電性の良い水道水などの流体が入り込み、この部位においても異種金属接触腐食が起こる。さらには、接液部1aに付着したニッケルめっき2bは、流体と接液することによってニッケルめっき2b自体からも溶出する。現在、ニッケル溶出低減技術としては、以下に示すものがある(特許文献4又は5参照。)。

[0010] 例えば、特開2002-155391号公報(特許文献4)に記載のニッケル溶出低減処理方法は、銅又は銅合金製給水器具に少なくともニッケルめっきを施した後にクロムめっきを施し、その後クロムめっきからはみ出しているニッケルめっきを除去する処理工程を有しており、この処理工程において、ニッケルめっきのみを溶解除去する硫酸等の酸化性薬品に給水器具を浸漬させて、ニッケルクロムめっきを施した際の口元に回り込んだニッケルめっき部分を溶解除去する技術として開示されている。

[0011] また、特許第2836987号公報(特許文献5)には、電子部品を搭載するセラミック基体に施すニッケルめっきに、脂肪族不飽和カルボン酸による薄膜を形成して、ニッケル溶出を阻止する技術が開示されている。

特許文献1:特許第3345569号公報

特許文献2:特開2002-180267号公報

特許文献3:特開2001-152369号公報

特許文献4:特開2002-155391号公報

特許文献5:特許第2836987号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、先に上述した鉛溶出低減を目的とした特開2002-180267号公報(特許文献2)、特開2001-152369号公報(特許文献3)では、これら公報に記載されている鉛浸出試験は、JIS S3200-7(1997年)「水道用器具-浸出性能試験方法」によるものではなく、しかも、どのくらいの量の浸出液に浸出した実測値なのか不

明であり、技術的効果を確認することはできない。

[0013] また、ニッケル溶出低減を目的とした特開2002-155391号公報(特許文献4)では、クロムめっきからはみ出しているニッケルめっきを効果的に除去することはできず、接液部位にはニッケルめっきが常に残るため、水道水などの流体を介して電氣的に導通となったこの部位の異種金属接触腐食によるニッケル成分の溶出と、ニッケルめっき自体からの溶出が発生するため、ニッケルの浸出基準を到底満たせるものではない。しかも、めっきが剥れたことで、銅である地金が露出し、表面層に偏析している鉛が溶出するという問題も有している。さらに、同公報に記載のニッケル浸出試験は、JIS S3200-7(1997年)「水道用器具-浸出性能試験方法」に基づくものであるが、どのくらいの量の浸出液に浸出した実測値なのか不明であり、ニッケル除去の技術的効果は判定できない。

[0014] そこで、特開2002-155391号公報(特許文献4)に関し、同様な条件での試験を行い、ニッケル除去の技術的効果を確認した。後述する実施例の中でも詳述するが、表6に示す供試品No.9(テストピースは 2500mm^2 /枚を2枚使用)にその測定結果を示す。なお、実測値に基づいて補正值を求めており、後述するが補正值とは浸出基準と比較するための数値である。同表に示すように、鉛については $0.0147\text{mg}/1$ 、ニッケルについては $0.1237\text{mg}/1$ という膨大な量の浸出があり、各々、浸出基準を満たしていないことが確認された。従って、ニッケル溶出が多いとされている混合水栓によれば、供試品において、口元の回り込み部分だけでもニッケルめっきの露出部分は 3000mm^2 あり、テストピースと同レベルの接液面積を有する実製品に対し、もはや酸洗のみではニッケルの厳しい浸出基準を満たすことは無理なのである。

[0015] また、本発明者らは、この種の分野における鉛溶出・ニッケル溶出の原因をさらに解明している。図4は、図1に示すニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)呼び径25A・内容積40ml内面のEPMA(X線マイクロアナライザ)によるニッケル分布を示した写真であり、図5は、鉛分布を示した写真である。なお、図1中、符号3はEPMA(X線マイクロアナライザ)分析部である。EPMA(X線マイクロアナライザ)測定は加速電圧は30KV、照射電流は10nAで実施した。図4及び図5に示すように、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品1の内面(CAC406面)1aに

においては、ニッケルと鉛が測定面の部分的、かつ、略同位置に存在することが確認され、また、図6の電子顕微鏡写真から明らかであるように、この両元素の存在位置は、金属表面の結晶粒界位置と一致している。

[0016] 図7は、給水器具などの外面にニッケルめっき等の処理が施された器具内面における鉛とニッケルの存在状況を示した説明図である。複雑な流路を有するバルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、或いはその他の給水器具は、銅合金材料による砂型鑄造などにより成形されている。このように鑄造された鑄造表面は凹凸が多くあり、その中のくぼみ部には凝固時に結晶粒界4などから表面層に移動した鉛5が偏析している。特に、表面加工を施さない給水器具の内表面層は顕著であり、その状態でめっき処理を施すと、このくぼみ部の鉛5の上にめっき液が残留して乾燥し、金属ニッケルとは異なるニッケル塩6が付着するものと考えられる。水栓金具等の給水器具は、複雑な流路を有しているがゆえに、内部に残留しためっき液を排除しにくいことから、ニッケル塩6の付着が顕著になったものと考えられる。この状態において、給水器具に水道水などの流体を供給すると、鉛5とニッケル塩6が溶出する。

[0017] このことについては、上記特許文献をはじめ、従来技術には何ら考慮されておらず、例えば、特開2002-180267号公報(特許文献2)の技術を採用しても、図23に示すように、結晶粒界30に偏析した鉛31の上にベンゾトリアゾール33による皮膜が形成されたとしても、鉛溶出を防止するには不十分であり、しかも、同図に示すように、ベンゾトリアゾール33は金属ではないニッケル塩32には皮膜を形成しないので、結果として、ニッケル塩32の溶出が進行した後に、その下部にある偏析した大量の鉛31が溶出することになり、ニッケルの溶出は勿論、鉛の溶出も防止することはできない。

[0018] ここで、ベンゾトリアゾールによる鉛の浸出低減効果を確認すべく、以下の試験を行った。供試品として、純鉛の試験片(5mm×5mm×1mm角)を2枚用意し、一方の試験片には脱脂を行った後、1wt%のベンゾトリアゾール液に5分間浸漬し、その後乾燥させた。他方の試験片は未処理とした。JIS S3200-7(コンディショニング無し、16時間浸漬)に基づき浸出試験を行ったところ、表1に示す試験結果を得た。

[0019] [表1]

供試品	鉛浸出量(実測値mg/l)
未処理品	0.012
ベンゾトリアゾール処理	0.011

[0020] 本試験結果からは、鉛の浸出低減効果は確認されなかった。このことは、単にベンゾトリアゾールを含んだ溶液で浸漬処理しただけでは、ベンゾトリアゾールが鉛の上に皮膜を形成することではなく、従って、鉛の浸出を抑制することはできないと言える。

[0021] 更にここで、ニッケル塩に皮膜の形成が行われるかを検証した。試験方法は、過飽和に相当する一定量のニッケル塩の入ったビーカーに純水を入れた場合と、0.5wt%のベンゾトリアゾール＋ステアリン酸＋少量のオレイン酸を含んだ処理液を入れた場合とで行い、これらの上澄み液を採取することで溶存しているニッケル量を測定した。上澄み液はそれぞれ同率に薄めて分析を行った。なお、ニッケル塩として、硫酸ニッケル10gと塩化ニッケル10gとを用意し、それぞれに10ccの純水を入れた場合と、10ccの処理液を入れた場合とで実施した。試験結果を表2に示す。

[0022] [表2]

ニッケル塩	ニッケル浸出量(mg/l)	
	純水	処理液
硫酸ニッケル	21.4	25.2
塩化ニッケル	25.7	27.0

[0023] ニッケル塩に皮膜が形成されれば、浸出低減効果があらわれるはずであるが、本試験結果からはそのような効果は確認できなかった。これは、ニッケル塩には自由電子がないことから、ベンゾトリアゾール等と結合し難いためと考えられる。

[0024] 従って、内部の残渣に付着したニッケル塩の溶出を防止できない技術(例えば、特許文献2)と、ニッケルの浸出基準を満足できない技術(例えば、特許文献4)を組み合わせたとことで、現行のニッケル浸出基準を満たすニッケル浸出低減技術は成し得ないし、内部の残渣による鉛やニッケル塩の付着状況、さらに接液器材の口元部位に付着したニッケルめっきの露出状況から、表面処理技術と皮膜処理技術の単純な組み合わせでは到底解決できるものではなく、個々の処理の程度や処理の順番など有機的な組み合わせが開示されていない以上、ニッケル、更には鉛についての溶

出低減技術を実現することはできない。

[0025] 特許第2836987号公報(特許文献5)で開示されている技術は、セラミック等の非金属にめっきを行ういわゆる無電解めっきに関する技術であるから、地金の上に金属めっきを行う技術手段とは異なり、そのまま技術を応用することはできない。

[0026] 本発明は、上述した実情に鑑み、鋭意検討の結果開発に至ったものであり、その目的とするところは、例えば、ニッケルを含むめっき処理が施された青銅、黄銅等の銅合金製の水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、ポンプ用品、水道メーター、浄水器、給水給湯器、或いはその他の接液器材において、水道水などの流体が接液しても、ニッケルが溶出することのない銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0027] 上記の目的を達成するため、請求項1に係る発明は、銅合金製接液器材にニッケルを含むめっき処理を施したニッケルの溶出防止方法において、前記接液器材の少なくとも接液面に保護膜形成剤を施して保護膜を形成し、この保護膜により、ニッケルの溶出を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

[0028] 請求項2に係る発明は、前記保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、若しくは直鎖脂肪酸等の有機酸とから選ばれた少なくとも1種を含んで成る銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

[0029] 請求項3に係る発明は、前記保護膜形成剤を成すベンゾトリアゾールとカルボン酸等の有機酸とが二層を成すか、或いは両者が複合的に適宜な層を成して保護膜を構成する銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

[0030] 請求項4に係る発明は、前記接液器材の接液部位のニッケルめっき層の表面に前記保護膜形成剤で保護膜を形成し、この保護膜を介して異種金属接触腐食によるニッケル溶出を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。

[0031] 請求項5に係る発明は、前記ニッケルめっき層のピンホールに、銅とニッケルを絶縁するように前記保護膜形成剤で保護膜を形成した銅合金製接液器材のニッケル溶

出防止方法である。

- [0032] 請求項6に係る発明は、前記接液器材の接液部位のニッケルめっき層の表面に前記保護膜形成剤で保護膜を形成し、この保護膜を介して接液によるニッケルめっき自体の溶解を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。
- [0033] 請求項7に係る発明は、前記接液器材の少なくとも接液面に前記保護膜形成剤を施して保護膜を形成し、この接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を洗浄除去した銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。
- [0034] 請求項8に係る発明は、請求項7におけるニッケル溶出防止方法において、前記接液器材の接液部表面層を脱鉛化した銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。
- [0035] 請求項9に係る発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩と、接液部表面層に偏析した鉛の双方、或いは何れか一方を洗浄除去するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法である。
- [0036] 請求項10に係る発明は、前記保護膜を形成するものとして、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、若しくは直鎖脂肪酸等の有機酸とから選ばれた少なくとも1種を含む形成剤である銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用保護膜形成剤である。
- [0037] 請求項11に係る発明は、前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去し、かつ、前記接液器材の口元部位の金属ニッケルの除去を抑制するようにした銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用洗浄剤である。
- [0038] 更に、グリコールエーテル類、アルコール類、及びアミン類から選ばれた少なくとも1種を含んで成る有機溶剤に上記保護膜形成成分を溶解させて、EN12471規格に基づくDMG試験に適合するようにしてもよい。グリコールエーテル類としては、例えば、3-メチル3-メトキシブタノール、ブチルセロソルブなど、アルコール類としては、ベンジルアルコールなど、アミン類としては、モルホリン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのようなISO形状を有するアルカノールアミ

ン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンのようなシクロ形状を有するアミン、長鎖のアルコールアミンなどが挙げられる。

- [0039] 前記有機溶剤としては、3-メチル3-メトキシブタノール10wt%とモルホリン0.03wt%以上を含んで成るもの、3-メチル3-メトキシブタノール10wt%とモノエタノールアミン0.02wt%以上を含んで成るもの、或いは3-メチル3-メトキシブタノール10wt%とトリエタノールアミン0.05wt%以上を含んで成るものが好ましい。

発明の効果

- [0040] 請求項1に係る発明によると、めっき処理を施した銅合金製接液器材の口元部などの接液面にニッケルめっきが付着した状態にあっても、供給された水道水などの流体にニッケルめっきが溶け出すことはなく、安全で環境にも優しい銅合金製接液器材の提供が可能となった。銅合金製接液器材としては、給水管、配管途中に設置される給水用具、例えば、水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ等や、給水管末端に設置される給水用具、例えば、水栓、浄水器、給水給湯器などである。
- [0041] 請求項2に係る発明によると、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、若しくは直鎖脂肪酸等の有機酸とから選ばれた少なくとも1種を含んで成る保護膜形成剤によって、ニッケルめっき層の表面に、該表面と密に結合する強固な保護膜の形成が可能となり、水道水などの流体が接液しても、ニッケルが溶出することのない銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法の提供が可能となる。
- [0042] 請求項3に係る発明によると、前記保護膜形成剤を成すベンゾトリアゾールとカルボン酸等の有機酸とが二層を成すか、或いは両者が複合的に適宜な層を成して保護膜を構成することで、更に強固な保護膜を実現することが可能となり、よってこの種の部材に対するニッケル溶出を確実に防止できる。
- [0043] 請求項4に係る発明によると、接液部並びにこの接液部位に付着したニッケルめっき層の表面に保護膜を形成することで、接液部(接液部位)とニッケルめっきとの間で電氣的に導通するのを防ぎ、異種金属接触腐食によるニッケル溶出は確実に防止される。
- [0044] 請求項5に係る発明によると、保護膜形成剤によってニッケルめっき層のピンホール

ル等の欠陥部は充填されるので、異種金属接触腐食によるニッケル溶出は確実に防止される。

[0045] 請求項6に係る発明によると、保護膜の形成によって、流体と接液することによるニッケルめっき自体からの溶解を抑制する。これにより、pHなどの水質因子、流速変化、水温変化などの物理化学的な要因による影響を受けることなく、ニッケル溶出は確実に防止される。

[0046] 請求項7乃至9に係る発明によると、ニッケルを含むめっき処理が施された青銅、黄銅等の銅合金製接液器材において、接液部表面層に偏析した鉛、及び内部に残渣として付着したニッケル塩を確実に除去し、口元などの接液部位に付着したニッケルめっきの溶出を防ぐことができ、水道水などの流体が供給されても、これらは溶出することではなく、例えば、鉛については、水質基準に関する厚生労働省令に基づき、配管途中に設置される給水用具(バルブ等)は0.01mg/l、配管末端に設置される給水用具(水栓等)は特例値として0.007mg/lの浸出基準を満たし、一方、ニッケルについては、厚生労働省の水質管理目標設定項目値は0.01mg/lであることから、配管途中に設置される給水用具(バルブ等)は0.01mg/l、配管末端に設置される給水用具(水栓等)は0.001mg/lの浸出基準を満たす銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法を提供することが可能となる。特に、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液による酸洗浄処理は、保護膜形成の前処理として活性化作用の働きを有しており、酸洗浄処理と保護膜形成処理との有機的な組み合わせが実現される。

[0047] 請求項10に係る発明によると、ニッケルを含むめっき処理が施された銅合金製接液器材の接液部、並びにこの接液部位のニッケルめっき層の表面に、該表面と密に結合する強固な保護膜の形成が可能となり、しかも、ニッケルめっき層のピンホール等の欠陥部を充填することが可能であるので、接液によるニッケルめっき自体の溶出は勿論、異種金属接触腐食によるニッケル溶出を防ぐことのできるニッケル溶出防止用保護膜形成剤の提供が可能となる。

[0048] 請求項11に係る発明によると、前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去し、かつ、前記接液器材の口元部位の金属ニッケルの除去を抑制するこ

とができるニッケル溶出防止用洗浄剤を提供することが可能となる。

- [0049] 更に、本発明によれば、有機溶剤に溶解させて成る保護膜形成剤を、ニッケルを含むめっき処理が施された銅合金製、ステンレス鋼製、ニッケル合金製、鋼製などの玩具、文房具、装飾品、食品加工機器、医療機器、医療品等に施して、これら製品・部品等に接触することに起因するニッケルアレルギーの発症を防ぐという優れた効果も発揮する。

図面の簡単な説明

- [0050] [図1]ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)の断面図である。
- [図2]図1に示す口元部位Aの部分拡大断面図である。
- [図3]図2のB部拡大断面図である。
- [図4]ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)内面のEPMA(X線マイクロアナライザ)によるニッケル分布を示した写真である。
- [図5]ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)内面のEPMA(X線マイクロアナライザ)による鉛分布を示した写真である。
- [図6]ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)内面の電子顕微鏡写真である。
- [図7]ニッケルめっき等の処理が施された接液器材内面の結晶粒界における鉛とニッケルの存在状況を示した説明図である。
- [図8]本発明におけるニッケル溶出防止方法の処理工程の一例を示したフローチャートである。
- [図9]供試品として用いた市販シングルレバー混合栓(CAC406製、内容量約155ml、ニッケルクロムめっき処理品)の断面図である。
- [図10]本発明における保護膜形成処理を経た後の接液部表面層の状態を示した断面説明図である。
- [図11]極表面複合分析装置(XPS)を用いて、分析領域の表面(銅板)から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度(kCPS)として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

[図12]極表面複合分析装置(XPS)を用いて、分析領域の表面(純ニッケル鋼板)から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度(kCPS)として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

[図13]極表面複合分析装置(XPS)を用いて、分析領域の表面(銅合金)から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度(kCPS)として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

[図14]極表面複合分析装置(XPS)を用いて、分析領域の表面(ニッケル)から放射された各元素特有の光電子スペクトルを感度(kCPS)として検出した全定性分析結果を示したグラフである。

[図15]フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)を用いて、分析領域表面の定性分析結果を示したグラフである。

[図16](a)表裏両面に対し、4つの辺部をマスキングして矩形の接液領域を形成した供試品であり、(b)幅aにわたってめっきを除去し、この除去部位において地金材料が接液するようにした供試品の斜視図である。

[図17]ニッケル浸出試験結果を示したグラフである。

[図18]表6のNi・Pb浸出試験結果を示したグラフである。

[図19]表7のNi・Pb浸出試験結果を示したグラフである。

[図20]ニッケル浸出量0.001mg/lを満足する保護膜形成に必要な処理時間についての検証結果を示したグラフである。

[図21]ステアリン酸の有効濃度についての検証結果を示したグラフである。

[図22]オレイン酸の有効濃度についての検証結果を示したグラフである。

[図23]従来技術による鉛溶出防止処理が施された接液器材内面の結晶粒界における状況を示した説明図である。

[図24]紫外光電子分光法(UPS)とペニングイオン化電子分光法(PIES)による分析結果を示したグラフである。

[図25]紫外光電子分光法(UPS)とペニングイオン化電子分光法(PIES)による分析結果を示したグラフである。

[図26](a)保護膜を平面から見た場合の構造を示す説明図であり、(b)保護膜を断

面にして見た場合の構造を示す説明図である。

符号の説明

- [0051] 1 銅合金製接液器材
 - 1a 接液部位(接液部、接液面)
 - 2 めっき
 - 2a クロムめっき
 - 2b ニッケルめっき
 - 2c ピンホール
 - 5 鉛
 - 6 ニッケル塩
 - 13 鉛除去工程
 - 15 めっき工程
 - 16 ニッケル除去工程
 - 18 保護膜形成工程
 - 20 保護膜
 - 20a 保護膜(ベンゾトリアゾール)
 - 20b 保護膜(有機酸)

発明を実施するための最良の形態

- [0052] 本発明に係るニッケル溶出防止方法を青銅・黄銅製の接液器材に適用した実施形態として、図面に基づいて説明する。ここにいう接液器材とは、給水管、配管途中に設置される給水用具とその部品、例えば、水道用バルブ、給水給湯用バルブ、管継手、ストレーナ等や、給水管末端に設置される給水用具とその部品、例えば、水栓、浄水器、給水給湯器等、或いはその他、給水管、配管に直結する完成品等を含む。
- [0053] 本発明におけるニッケル溶出防止処理にあたり、鑄造後、加工を終えた銅合金製接液器材(本例では、バルブ部品)は、搬送中にお互いがぶつかり、打跡やキズがつかない様、網目状で耐熱・耐薬品性を有する専用容器内に並べるとよい。ワークは、ボディ・ボンネット等の接液部品のN個分を1ユニットとして専用容器に並べ、1ユニット単位で後述する処理を行うことにより、各部品における処理のバラツキが少なくなり

、品質を一定にすることができる。なお、バルブ1台単位でその構成部品をまとめて専用容器に並べ、処理を行うようにしてもよい。

[0054] また、並べる際には、各ワーク内に気泡が留まってしまう部位となるエアポケットができないよう、気泡がワークの上方や側方に排除される方向にワークを配置するのがよい。接液器材の形状は複雑であるため、各処理槽における浸漬時は、揺動、或いは超音波刺激を与え、わずかに残る気泡も完全に除去することで、接液器材の接液面全体に洗浄液が接するようにするとよい。本例では、接液器材は前記専用容器に入ったままで、後述するすべての工程を行い、処理後、専用容器より取り出して組立工程に入る。また、鑄造後、加工を終えた複数の部品で構成された完成品（本例では、バルブ）の状態の後述する酸洗浄処理など行うようにしてもよい。

[0055] 次に、本発明におけるニッケル溶出防止方法の各工程について説明する。図8は、本発明におけるニッケル溶出防止方法の処理工程の一例を示したフローチャートである。脱脂工程10は、加工時の切削油や防錆油の除去を行うものである。脱脂が不十分であると、後述する酸洗浄処理で十分に鉛を除去できないため重要である。なお、対象品（本例では、バルブ部品）の汚れがひどい場合は、脱脂工程10前に湯洗工程9を設け、付着物を除去しておく効果的である。脱脂工程10の一例を表3に示す。このうち、塩素系有機溶剤による環境への影響、及びエマルジョン洗剤によるBOD増加を防ぐため、アルカリキレート洗剤を採用するのが好ましい。

[0056] [表3]

洗浄剤	温度	時間	洗浄条件
塩素系有機溶剤	常温	5分	浸漬・超音波洗浄
中性エマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬・超音波洗浄
アルカリエマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬・超音波洗浄
アルカリキレート洗剤	50℃	10分	浸漬、揺動
ジェットスチーム洗浄	—	5分	—

[0057] 脱脂工程10でアルカリ洗剤を用いた場合は、脱脂工程10後の水洗工程11にてよく洗い落とす。また、例えば、水洗槽は複数設けて最後の水洗槽を硝酸7wt%、塩酸0.7wt%の混酸とし、容器7の移動によって持ち込まれたアルカリ洗剤成分を完全に中和除去してもよい。中和工程12では中和のために設けた本槽のPH（水素イ

オン指数)管理を行うことにより、水洗工程11で残存した微量なアルカリ成分を確実に除去でき、本例のように、中和工程12後に混酸から成る洗浄液を用いた鉛除去工程13が行われる場合、酸の中和による劣化を防止して確実に鉛除去を促進させるのに有効である。

[0058] 次に、鉛除去工程13について説明する。本例における鉛除去工程13では、後述するニッケル除去工程16と同一の洗浄液を採用しており、硝酸(濃度0.5wt%〜7wt%)と塩酸(濃度0.05wt%〜0.7wt%)から成る洗浄液が入った処理槽に接液器材を浸漬して、接液部表面層に析出している鉛を効果的に除去する。特にCAC406等、鉛の含有量の多い材料の場合に、めっき工程15前に本工程13を設けているので、めっきが想定される領域の銅表面層に偏析している鉛を予め除去するので効果的である。本例の鉛除去工程13で用いている洗浄液は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸から成るが、この洗浄液は硝酸等の酸を水道水或いは純水に混入したものを使用したり、又は、硝酸にインヒビター効果をもつ塩酸を混合した混酸を水道水或いは純水に混入したものを使用する。この場合、塩酸の Cl^- イオンが銅表面に均一に膜を作りながら鉛を浸食するので、光沢面を保持しながら鉛を浸食する。このとき鉛部分では、塩酸鉛、硝酸鉛が形成され、そしてこれらの塩はともに混酸に溶解性であるから、浸食が持続する。

[0059] 前記洗浄液に含まれる酸について詳述すると、一般に酸は、鉛を腐食(酸化)させることが知られているが、鉛は酸との反応で酸化被膜を形成し易いため、連続的な腐食をおこしにくい。しかし、硝酸、塩酸、及び酢酸等の低級な有機酸は鉛を連続的に腐食し、中でも硝酸(HNO_3)の腐食速度が最も高い値を示す。一方、塩酸(HCl)は、硝酸に比して鉛の腐食速度は遅いものの、銅との化合力が高いため、硝酸との混酸で酸洗した場合、硝酸と銅が化学反応して酸化銅(Cu_2O 又は CuO)を形成する以前に、接液器材の表面に塩化銅(CuCl)皮膜を形成し、硝酸による銅の腐食を抑制するいわゆるインヒビター効果を奏する。したがって、塩酸が含まれることで、接液器材表面の銅の酸化が無くなり、黒く変色するといった不具合を防止して、金属の光沢を維持できる。

[0060] また、処理槽内で超音波洗浄、或いは揺動を行って、鉛の浸食を促進させてもよい

。超音波洗浄、或いは接液器材の揺動による鉛の溶出の促進作用について説明すると、超音波洗浄は、洗浄液中の接液器材に超音波を当ることにより、洗浄液中の反応で生じた種々の鉛化合物を接液器材から速やかに除去させる効果があり、揺動は、洗浄液中の接液器材自体を揺らすことにより、鉛化合物を接液器材から除去したり、浸漬した器材中に生じた空気溜りをなくす効果がある。特に、洗浄液中の液の攪拌を高めることで、鉛との化合物を形成して鉛が溶出し易くなる。この超音波洗浄と揺動とは並用すると良い。

[0061] 上述したように、本例の鉛除去工程13では、後述するニッケル除去工程16と同一の洗浄液を採用しているが、これに限定されるものではなく、上述した混酸以外の酸洗浄処理でもよく、或いはアルカリ洗浄処理であってもよい。また、めっきと同時に脱鉛処理を行った後、後述するニッケル除去工程16にてニッケルを除去するようにしてもよい。勿論、鉛の含有量の少ない材料の場合には、本工程13を省略して、後述するニッケル除去工程16において、鉛及びニッケルの双方を除去することもできる。

[0062] めっき工程15は既知のものであり、本例では、汎用性のある電解ニッケルクロムめっき処理を採用するが、勿論、これに限定するものではなく、例えば、ニッケルめっき、ニッケル合金めっき、ニッケルスズめっきなど、実施に応じて任意である。なお、本発明で対象としているめっきは、超臨界めっき等の特殊めっきではなく、市販されている水栓やバルブ等の給水器具などに施されるめっきを対象としている。

[0063] ここで、ニッケルを含んだめっき処理が施された接液器材におけるニッケル溶出について説明する。例えば、電気めっきであるニッケルクロムめっきでは、接液器材をめっき液中に浸漬し、電極と対向する接液器材の外面に、ニッケルをバインダーとしてクロムの層を形成する。一方、接液器材の内面(接液面等)は電極と対向しないため、めっき層は形成されないものの、接液面のうち、図1において一点斜線で囲まれた口元部位Aにはニッケルめっきが付着している。図2に示すように、めっき2が施された接液器材1の接液面1aにあたる口元部位には、クロムめっき2aと複層状態になりニッケルめっき2bが存在している。これは電流密度範囲の違いによって、クロムめっき2aよりもニッケルめっき2bが口元内側に回り込むことによる。

[0064] 上述したが、図3に示すように、腐食電位の高い金属である銅(接液部1a)と腐食電

位の低い金属であるニッケル(ニッケルめっき2b)が接触した状態において、通電性の良い水道水などの流体が両者に接液すると電氣的に導通となり、腐食電位の低いニッケル(ニッケルめっき2b)が腐食電位の高い銅(接液部1a)によりアノード分極を受けて腐食反応が起こり、ニッケルの酸化溶解が促進されるという異種金属接触腐食が発生する。さらに、ニッケルめっき2b層には多数のピンホール2cが存在しており、なかにはニッケルめっき2b層の下地である銅表面にまで達したものまで存在する。これに通電性の良い水道水などの流体が入り込んで、この部位においても異種金属接触腐食が起こる。さらに、接液部1aに付着したニッケルめっき2bは、流体と接液することによってニッケルめっき自体からも溶出する。

[0065] 図4ー図6に示すように、接液器材の奥深い内部について、EPMA(X線マイクロアナライザ)による分析を行った結果、ニッケル成分の存在が確認された。このニッケル成分は、めっきによる金属ニッケルではなく、めっき液中のニッケル塩(硫酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル)がめっき処理後も接液器材内部に留まり、乾燥して内面に付着したものである。複雑な流路を有するバルブ、管継手、ストレーナ、水栓金具、或いはその他の給水器具は、銅合金材料による砂型鑄造などにより成形されている。このように鑄造された鑄造表面は凹凸が多くあり、その中のくぼみ部には凝固時に結晶粒界などから表面層に移動した鉛が偏析している。特に、表面加工を施さない給水器具の内表面層は顕著であり、その状態でめっき処理を施すと、このくぼみ部の鉛の上にめっき液が残留して乾燥し、金属ニッケルとは異なるニッケル塩が付着するものと考えられる。水栓金具等の給水器具は、複雑な流路を有しているがゆえに、内部に残留しためっき液を排除しにくいことから、ニッケル塩の付着が顕著になったものと考えられる。この状態において給水器具に水道水などの流体を供給すると、鉛とニッケル塩が溶出する。なお、上記のようなくぼみ部は、とりわけ形状が入り組んだ混合栓等の接液面において、鑄造成形の際にいわゆる湯じわが生ずることによっても形成され易く、ニッケル塩が付着し易い。

[0066] そこで、ニッケル浸出源特定試験を行い、その試験結果を説明する。本試験において、給水器具の内部に残渣として付着したニッケル塩を浸出源とするものと、口元におけるニッケルめっきを浸出源とするものの比率を確認した。図9は、供試品として

用いた市販シングルレバー混合栓(CAC406製、内容量約155ml、ニッケルクロムめっき処理品)の断面図である。試験方法として、先ず、給水器具全域におけるニッケル浸出量を把握すべく、供試品を事前通水することなく、JIS S3200-7に基づき浸出試験を行った。次いで、給水器具の内部に残渣として付着したニッケル塩の浸出量を把握すべく、ニッケルめっきが回り込んだ部分を切削加工により除去した供試品を作成し、事前通水することなく、JIS S3200-7に基づき、再度、浸出試験を行った。なお、切削部位は図9中の領域A1-A3(表面積約3000mm²)である。試験結果を表4(ニッケル浸出源特定試験におけるNi、Pb実測浸出量(mg/l))に示す。同表に示すように、給水器具全域に対し、内部に残渣として付着したニッケル塩の占める割合(内部残渣率)は、10-29%であった。

[0067] [表4]

供試品	浸出試験 (切削加工前)		浸出試験 (切削加工後)		N i 内部残渣率
	N i	P b	N i	P b	
1	0.895	0.547	0.180	0.399	20%
2	1.770	0.667	0.205	0.628	10%
3	0.424	0.617	0.121	0.600	29%

[0068] 次に、ニッケル除去工程16について説明する。硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液が入った処理槽に接液器材1を浸漬して、内部に残渣として付着したニッケル塩を除去する。この洗浄液は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸から成るが、このうち、とりわけ、硝酸がニッケルに作用して、硝酸ニッケルの状態で接液部表面層からニッケル塩を効果的に除去する。この洗浄液は給水器具の口元部位に付着したニッケルにも作用し、後述する保護膜形成の前処理として、ニッケル表面を活性化する作用を有しており、これによりニッケル表面と保護膜との結合が強化される。従って、本例に示すニッケル溶出防止法では、酸洗浄処理と後述する保護膜形成処理とを有機的に組み合わせた方法としている。上記洗浄液の成分濃度、とりわけ硝酸濃度が薄いと、給水器具内部からのニッケル塩の除去が不十分となったり、給水器具の口元部位に付着したニッケル表面の活性化が不十分となる。一方、濃すぎると、処理対象である給水器具の外表面に施されたニッケルめっきの光沢

等に影響を与えてしまうことから、本実施例の酸洗浄処理における好ましい成分濃度は、硝酸0.5wt%〜7wt%、塩酸0.05wt%〜0.7wt%としている。

[0069] また、鉛の含有量の少ない材料を対象とする場合など、鉛除去工程13を省略する場合には、本工程16において、鉛及びニッケルを除去する。洗浄液は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸から成るが、例えば、図7に示すような場合には、硝酸が先ずニッケルに作用して、硝酸ニッケルの状態で接液部表面層からニッケル塩を除去し、その後、直ちにニッケル塩の下方に存在する鉛に作用してこれを除去する。従って、この場合には一度の酸洗浄処理によって鉛とニッケルを同時に除去することになる。なお、ニッケル除去工程16で用いている洗浄液については、鉛除去工程13で詳述しているので、その説明を省略する。また、ニッケルは、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ及び硫酸に対する耐食材料であることから、これらの液では、その濃度や温度に係わらず、ニッケルを除去することができない。

[0070] 次いで、酸洗浄処理における好ましい処理温度と処理時間について説明すると、好ましい処理温度 x は、 $10^{\circ}\text{C} \leq x \leq 50^{\circ}\text{C}$ の温度域であり、常温域が好適である。常温域とは、洗浄液を加熱も冷却もしない状態の温度が取り得る範囲をいい、処理される接液器材の温度や、処理槽外部の雰囲気により変動し得る温度の範囲をいう。具体的には、 10°C 〜 30°C の範囲であり、とりわけ、 15°C 〜 30°C が好ましく、 25°C が最適である。好ましい処理時間 y は、 $5\text{分} \leq y \leq 30\text{分}$ である。

[0071] 処理温度が 50°C を上回ると、洗浄液中に沸騰による気泡が目立ち始め、被処理物である接液器材中にエアークケットが生じ易くなり、洗浄液が接液器材表面に接液しない部分が発生する。また、水及び酸の蒸発が激しくなり、洗浄液等の濃度管理が難しくなると共に、酸の蒸発により処理作業の環境が悪くなるため、処理作業域や作業者の耐酸対策が必要となる。一方、冬期における処理等で処理温度が 10°C を下回ると、冷えた接液器材が処理槽に入ってきた場合、洗浄液が 0°C 近くに下がって凍結するおそれがあることから、接液器材を量産処理しても洗浄液が凍結するおそれのない温度として 10°C 以上としている。また、処理時間が30分を超える場合は、処理時間をかけても鉛除去の効率はそれほど上がらず、また、処理時間がかかりすぎて量産処理には不向きである。一方、処理時間が5分を下回る場合は、処理温度を

上げても鉛の溶出防止には不十分であることから5分以上としている。勿論、これに限定するものではない。

[0072] また、既存する接液器材にも対応可能であり、その際、例えばバルブの場合、パッキン、ガスケット等金属以外の部品も洗浄液に浸漬されるため、洗浄時間、温度、濃度によっては前記部品の劣化も考慮され、その場合は、フッ素ゴム等の耐薬品性材質の部品を用いればよい。また、本例においては、酸洗浄処理の洗浄液のうち、インヒビターとして塩酸を用いたが、酢酸やスルファミン酸などの有機酸を用いて硝酸との混酸とし、鉛・ニッケルを除去するようにしてもよい。

[0073] ここで、酸洗浄処理後のニッケル、鉛の浸出試験を行い、その試験結果を説明する。上述したニッケル浸出源特定試験の供試品を用いて、ニッケル除去工程としての酸洗浄処理を行ったところ、給水器具の内部に残渣として付着したニッケル塩のほとんどが除去されることを確認した。この浸出試験における酸洗浄は、硝酸4wt%＋塩酸0.4wt%の混酸で行い、その試験結果を表5(酸洗浄処理後のNi、Pb浸出量(mg/l))に示す。同表に示すように、Niの浸出量(配管末端器具としての補正值)は、0.001mg/lの浸出基準を満たすものであり、Pbの浸出量(同補正值)も、0.007mg/lの浸出基準を満たすものであった。

[0074] [表5]

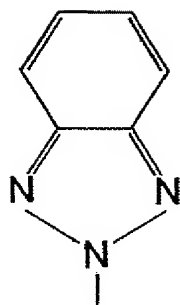
供試品	N i		P b	
	実測値 (a)	末端補正值 (a)*155/1000	実測値 (b)	末端補正值 (b)*155/1000
2	0.006	0.00093	0.009	0.00140
3	0.005	0.00078	0.010	0.00155

[0075] ニッケル除去工程16後、水洗工程17にて速やかに水洗し、接液器材表面から洗浄液を取り除く。次いで、保護膜形成工程18にて保護膜形成処理を行う。保護膜形成工程18で用いられる保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、若しくは有機酸とから選ばれた少なくとも1種を含むものであり、このうち、ベンゾトリアゾール誘導体の例としては、トリルトリアゾールやカルボキシベンゾトリアゾールなどが挙げられ、また、有機酸の例としては、カルボン酸に属するステアリン酸のような直鎖飽和脂肪酸やオレイン酸のような直鎖不飽和脂肪酸であり、具体例として、

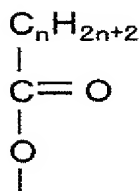
例えば、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ステアリン酸、ヘプタデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸、ノナデカン酸などが挙げられる。また、直鎖以外の脂肪酸(飽和、不飽和)や、ベンゼン環を有するカルボン酸、カルボン酸エステルなどであってもよい。

[0076] 本例の保護膜形成工程18で採用しているが、特に、ベンゾトリアゾールを含んで成る保護膜形成剤が好ましい。その理由として、ニッケルとの優れた結合力にある。ベンゾトリアゾールは水を弾く効果(撥水性)を持ったベンゼン環を外側に向け、親水性の基を内側(めっき側)にしてめっき表面と結合する。このため、ニッケルめっきとの密な結合が実現される結果、強固な保護膜の形成が可能となる。有機酸も撥水性を持ったアルカン(C_nH_{2n+2})を外側に向け、親水性の基を内側にしてめっき表面と結合することから、ニッケルめっきとの密な結合を得ることができる。めっき表面との結合力は、有機酸では、保護膜を構成する分子のうち、親水性基のみの非局在化(電子の移動)によって得られるのに対し、ベンゾトリアゾールでは、ベンゼン環も含めた分子全体の非局在化によって得られる。すなわち、ニッケルとの結合部分が高く非局在化される分子構造を有する保護膜形成剤を用いることにより、密な結合を行うことができる。従って、ベンゾトリアゾールを含んで成る保護膜形成剤が、前記酸洗浄処理による活性化と相まって、ニッケルとの結合がより強化される点で好ましい。なお、ニッケルめっき表面と密に結合し得る有機物質であれば、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、チアゾールなどの複素環式化合物、若しくは有機酸といった上記成分以外であっても、保護膜形成成分として採用してもよい。ベンゾトリアゾール及び有機酸の構造を示す。

[0077] [化1]



[0078] [化2]



[0079] また、保護膜形成剤の構成に際しては、上記保護膜形成成分を水に溶解させるグリコールエーテル類、アルコール類、アミン類などの有機溶剤を用いている。グリコールエーテル類としては、例えば、3-メチル3-メトキシブタノール、ブチルセロソルブ等が挙げられ、アルコール類としては、ベンジルアルコールなど、アミン類としては、モルホリン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのようなISO形状を有するアルカノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンのようなシクロ形状を有するアミン、長鎖のアルコールアミンなどが挙げられる。

[0080] 図10に示すように、保護膜形成剤に浸漬された接液器材1の少なくとも接液面1aには、保護膜20が形成される。これにより、接液部位1aに付着したニッケルめっき2b層の表面に保護膜20が形成され、しかも、この保護膜形成剤はニッケルめっき2b層の微小なピンホール2cに入り込む。従って、接液部1aとこの接液部1aに付着したニッケルめっき2bとを絶縁し、異種金属接触腐食によるニッケル溶出を防止すると共に、接液によるニッケルめっき2b自体からのニッケル溶出も防止する。

[0081] 上記保護膜形成剤による保護膜は、給水器具の口元における接液部位のみならず、内部の接液面にも形成される。従って、鉛除去工程13において接液部表面層に

偏析した鉛を除去し、ニッケル除去工程16においてニッケル塩が除去された内部の接液面にも保護膜が形成される。保護膜形成剤がベンゾトリアゾールのみを主成分とする場合には、保護膜は一層の保護膜(図10において、保護膜20a)により形成される。一方、保護膜形成剤がベンゾトリアゾール＋有機酸を主成分とする場合には、保護膜は二層の保護膜(図10において、保護膜20a＋保護膜20b)から成り、或いは両者が複合的に適宜な層を成す保護膜から成る。図10に示すように、保護膜20が二層から成る場合、有機酸から成る保護膜20bはベンゾトリアゾールから成る保護膜20aの上に載る状態となる。これにより、保護膜20はより強固なものとなって、ニッケルの溶出を防ぐことができる。

[0082] そこで、上記保護膜の存在及びその厚みをXPS(極表面複合分析装置)、FT-IR(フーリエ変換赤外分光分析装置)により確認した。以下に説明する。

試験1:銅合金、ニッケルめっき上における保護膜の存在確認

(1)試験目的

従来より、いわゆる金属ニッケルの上には保護膜は形成されないとの常識であったが、これを検証する。

(2)供試品

銅板(純度99.99%)と純ニッケル鋼板(純度99.98%)の試験片をベンゾトリアゾール1wt%、処理温度50℃、処理時間5分にて浸漬した。なお、前記試験片は、図10中の α 、 β の部分で、かつ、ベンゾトリアゾールによる保護膜20aを形成したものに相当する供試品として用意した。純ニッケル鋼板の試験片は、後述する実施例データである表8のサンプルNo.21と同等である。なお、この試験におけるベンゾトリアゾール液とは、ベンゾトリアゾールを水に溶解するための溶剤を含む水溶液であり、前述した公知例の検証試験や、以降に示す他の試験においても同様である。

(3)測定方法

使用機器として、極表面複合分析装置(XPS)VG Scientific ESCALAB250 パスエネルギー(分解能)100eVを用いた。真空チャンバ内に収容した供試品上の分析領域(約0.4mm)に、X線(Alモノクロ、15kV、100W)をその強さ(Binding Energy)を変えながら照射し、分析領域の表面から放射された各元素特有の光電子スペクトル

を感度(kCPS)として検出することにより、分析領域表面の組織や化学結合状態を把持する。

[0083] (4)測定結果

ベンゾトリアゾールに浸漬処理した銅板について:

図11に示すように、X線を徐々に強く照射すると「C 1s」のスペクトルを検出した。更にX線を強く照射すると、「C 1s」の検出領域よりもやや深い銅合金側にて「N 1s」のスペクトルを検出した。「C 1s」の検出により、ベンゾトリアゾールによる保護膜面を形成するベンゼン環のC(炭素)の存在が確認でき、「N 1s」の検出により、ベンゼン環を銅基合金に結びつける窒素化合物群の存在が確認できたことから、銅板の表面にベンゾトリアゾールによる保護膜が形成されていることが確認された。

[0084] ベンゾトリアゾールに浸漬処理した純ニッケル銅板について:

図12に示すように、X線を徐々に強く照射すると、上記銅板と同様、「C 1s」のスペクトルを検出した。更にX線を強く照射すると、「C 1s」の検出領域よりもやや深い銅合金側にて「N 1s」のスペクトルを検出した。このスペクトルの感度は上記銅板の各スペクトルよりも弱いものであることから、保護膜は銅板のそれよりもやや薄いものと推察されるが、銅板と同様の位置(深さ)にて「C 1s」及び「N 1s」が検出されたことから、これまで金属ニッケルの上には保護膜は形成されないとされてきた常識を覆し、ニッケルの表面にベンゾトリアゾールによる保護膜が形成されていることが新たに確認された。

[0085] 試験2:銅合金、ニッケルめっき上における保護膜の存在確認

(1)試験目的

金属ニッケル上への保護膜の形成について、保護膜形成剤を変えて検証する。また、銅合金とニッケルめっき表面におけるそれぞれの保護膜の厚さを確認する。

(2)供試品

銅合金(CAC406)上に電解ニッケルめっき(Ni厚:2〜3 μ m)を施し、その一部のめっき面を研削して銅合金を露出させた試験片を、保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール0.5wt%+ステアリン酸+少量のオレイン酸から成る処理液、処理温度50℃、処理時間5分にて浸漬して供試品とした。なお、試験片は図10の α 、 β の部分に

ベンゾトリアゾール及び有機酸による保護膜20を形成したものに相当する供試品として用意した。また、この試験片は後述する実施例データである表7のサンプルNo.14と同等である。なお、この試験における処理液とは、ベンゾトリアゾール等の保護膜形成成分を水に溶解するための溶剤を含む水溶液であり、ステアリン酸を0.7wt%以上、オレイン酸を0より多く0.3wt%以下含有しており、前述した公知例の検証試験や、以降に示す他の試験においても同様である。

(3) 測定方法

上記試験1の極表面複合分析装置(XPS)による。

[0086] (4) 測定結果

銅合金表面について：

図13に示すように、X線をその強さを変えながら照射すると、上記ベンゾトリアゾールによる保護膜を形成した図11の試験片と同様の位置(深さ)にて、「C 1s」が検出された。このことから、銅合金の表面にC(炭素)が存在することが確認されるが、更にX線を強く照射しても図11の試験片にみられるような「N 1s」のスペクトルが検出されなかったことから、この測定では銅合金表面におけるベンゾトリアゾールの存在が確認できなかった。銅合金表面にはベンゾトリアゾールによる保護膜が形成されることが図11の試験片で確認されているにも係わらず、本試験では検出されなかったことから、上記「C 1s」のスペクトルはステアリン酸とオレイン酸によるものと推察され、このステアリン酸とオレイン酸から成る保護膜が厚いため、「C 1s」の検出領域よりも深い銅合金側に存在するベンゾトリアゾールの「N 1s」のスペクトルを検出できなかったものと考えられる。ステアリン酸とオレイン酸の化学式を示す。

[0087] ステアリン酸の化学式 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

オレイン酸の化学式 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$

[0088] ニッケル表面について：

図14に示すように、X線をその強さを変えながら照射すると、上記ベンゾトリアゾールによる保護膜を形成した図12の試験片と同様の位置(深さ)にて、「C 1s」及び「N 1s」が検出された。このことから、金属ニッケルの上にベンゾトリアゾールの保護膜が形成されていることが改めて確認された。ここで、「C 1s」のスペクトル感度に注目して

みると、「C 1s」の感度が図12の試験片に比べてかなり高い値が検出されている。従って、ニッケル表面にはベンゾトリアゾールによる保護膜に加え、ステアリン酸とオレイン酸から成る保護膜が存在しているものと推察される。更にX線を強く照射すると、「N 1s」の検出領域よりもやや深い銅合金側にて「Ni 2p3」のスペクトルを検出した。これにより、ニッケル表面に存在するベンゾトリアゾールやステアリン酸、オレイン酸による保護膜の厚みは、銅合金表面に存在するベンゾトリアゾールやステアリン酸、オレイン酸による保護膜の厚みよりもやや薄いことが確認された。

[0089] 次に、ベンゾトリアゾールによる保護膜の上に、ステアリン酸とオレイン酸から成る保護膜が形成されていると推察される点について、赤外線分光分析によりその存在を確認した。

試験3:銅合金、ニッケルめっき上における保護膜の存在確認

(1)試験目的

ベンゾトリアゾールによる保護膜の上に、ステアリン酸とオレイン酸から成る保護膜が存在する点を検証する。

(2)供試品

上記ベンゾトリアゾール0.5wt%+ステアリン酸+オレイン酸に浸漬した試験片と同じである。

(3)測定方法

使用機器として、フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)ニコレーNexus670、分解能: 4cm^{-1} 、積算回数:64回で行った。真空チャンバ内に収容した供試品上の分析領域に、赤外線(レーザ光)をその波数(Wavenumbers)を変えながら照射し、分析領域に存在する分子が振動エネルギーに相当する赤外線を吸収する性質を利用し、各元素特有の赤外吸収スペクトル(Absorbance)(赤外吸収波数)を検出することにより、分析領域表面の定性分析を行う。

[0090] (4)測定結果

保護膜形成剤の分析結果について:

図15(a)に示すように、「ア」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、ベンゾトリアゾールの吸収スペクトルと略一致しており、保護膜形成剤中にベンゾトリアゾー

ルが存在することを示すものである。また、「イ」「ウ」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、ステアリン酸エステル単体の吸収スペクトルと一致しており、保護膜形成剤中にステアリン酸が存在することを示している。

[0091] ニッケル表面の分析結果について：

図15(b)に示すように、「イ」「ウ」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、上記保護膜形成剤の吸収スペクトルのピーク波形と略一致していることから、ニッケル表面にステアリン酸の保護膜が形成されていることを示している。ここで、「イ」付近における吸収スペクトルのピーク波形は、オレイン酸単体の吸収スペクトルのピーク波形が重なったものであることから、ニッケル表面にはオレイン酸の保護膜も形成されていることが判明した。なお、ベンゾトリアゾールの吸収スペクトルは、「ア」の付近に見られるが、そのスペクトルの強さは弱いものとなっている。

[0092] 銅合金表面の分析結果について：

図15(c)に示すように、「ウ」の付近における吸収スペクトルのピーク波形は、上記保護膜形成剤の吸収スペクトルのピーク波形と略一致していることから、銅合金表面にステアリン酸の保護膜が形成されていることを示している。なお、図15(b)のニッケル表面「イ」に見られるようなオレイン酸に相当する吸収スペクトルは検出されなかった。なお、ベンゾトリアゾールの吸収スペクトルは明確には表われないが、上述のように、ベンゾトリアゾールによる保護膜は存在している。

[0093] 図8に示すように、保護膜形成工程18を経た後、乾燥工程19にて乾燥する。この乾燥工程19により、保護膜形成剤に含まれる水分が蒸発し、ベンゾトリアゾールや有機酸による保護膜が銅合金やニッケルめっき層の表面に固着する。特に、酸洗浄処理と保護膜形成処理との有機的な組み合わせによって、上記洗浄液による相乗的機能が発揮されて、保護膜形成工程18で保護膜を形成した製品・部材では、極めて優れたニッケル溶出防止効果が示される。すべての工程を通過した容器は、組立工程に運ばれ、容器より接液器材(本例では、バルブ部品)を取り出し、組立・検査を行う。

[0094] また、本例では環境問題、廃液処理コストにも配慮している。上述したように、本例の脱脂工程10ではアルカリ洗剤を用いており、本例の鉛除去工程13とニッケル除去

工程16では硝酸(濃度0.5wt%〜7wt%)と塩酸(濃度0.05wt%〜0.7wt%)から成る混酸を用いており、図8に示すように、脱脂工程10で汚れたアルカリ洗剤と、鉛除去工程13及びニッケル除去工程16で重金属を含んだ混酸溶液を共に反応させて中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができるからである。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。さらに、同図に示すように、脱脂工程10後の水洗工程11から排出される希薄なアルカリ性廃液と、鉛除去工程13後の水洗工程14及びニッケル除去工程16後の水洗工程17から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができる。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。

[0095] 更に、本発明における保護膜形成処理は、ニッケル除去工程を経していない既存のバルブや水栓等の組立完成品に対しても行うことが可能で、この場合、組立完成品を脱脂した後、保護膜形成処理を行う。本発明の保護膜形成剤は腐食性がなく、バルブや水栓等に組み込まれている非金属のパッキンやガスケットを劣化させるおそれがないことから、完成品に対しても実施することができる。なお、保護膜は処理対象である接液部品や完成品を保護膜形成剤に浸漬処理することで形成されるが、浸漬処理ではエアークケットを生じ易い内部形状を有する接液部品等には、スプレー等の噴霧処理を採用してもよい。

[0096] 上述したニッケル浸出源特定試験から、供試品の給水器具(混合栓)において、口元をニッケル浸出源とするものが約7割を占めることが判明した。そこで、給水器具の口元からのニッケル浸出源が、めっき領域における金属ニッケルからの直接浸出によるものか、或いは異種金属間電位差腐食によるものかを更に追求すべく、試験片による浸出試験を行った。以下に説明する。

(1) 試験目的

給水器具の口元からのニッケル浸出源が、めっき領域における金属ニッケルからの直接浸出によるものか、或いは異種金属間電位差腐食によるものかを検証する。

(2) 供試品

地金材料がCAC406である板部材の全面に、電解ニッケルめっき(めっき厚2〜3

μm)を施したものを試験片X1とし、無電解ニッケルめっき(めっき厚約 $10\mu\text{m}$)を施したものを試験片X2とした。試験片X1は接液器材の口元のニッケルめっき付き度合いを再現させるため、めっき厚を $2\sim 3\mu\text{m}$ としており、表面には図3に示すような微細なピンホールが多数発生するように製作した。一方、試験片X2とした無電解ニッケルめっきは、電解ニッケルめっきよりもピンホールを生じ難く、ニッケルの密着性も良いことから比較例とした。さらに、純ニッケル鋼(純度99.98%)の板部材を試験片Zとして用意した。なお、試験片X1は、後述する実施例データである表6のサンプルNo.4であり、試験片X2は、同表のサンプルNo.10、また、試験片Zは、表8のサンプルNo.18である。いずれも接液面積が一定となるよう、図16(a)に示すように、表裏両面に対して、4つの辺部をマスキングして矩形の接液領域を形成した。なお、このように辺部をマスキングすることで、めっきを施した試験片の辺部におけるニッケルめっき厚さや、めっき状態が不均一になる部分を排除する。市販品の給水器具を供試品とする浸出試験では、各供試品における鋳物の状況やめっきの施工状況により、個々の製品間の誤差、測定誤差が生じ易いが、評価面を一定にできる試験片を用いる浸出試験では、これらの誤差を極力排除し、正確なニッケル浸出源の特定を行うことができる。各試験片を2枚用意し、総接液面積が約 5000mm^2 となるように設定した。この値は、上記の混合栓における各口元(図9中の領域A1～A3)の総接液面積約 3000mm^2 を上回る値である。

(3) 試験方法

JIS S3200-7部品試験に基づき、試験片を浸出液に16時間浸漬(コンディショニングなし)した後、浸出液をICP(誘導結合プラズマ発光分析法)にて分析した。浸出液の量は約160mlとしており、上記の混合栓内容量(約155ml)に準じている。

[0097] (4) 試験結果

試験結果を図17に示す。本試験結果から明らかであるように、給水器具の口元からのニッケル浸出源は、ニッケルめっきから直接浸出する金属ニッケルと、異種金属間電位差腐食によるものであって、後者の浸出量による割合が大きいことが判明した。

[0098] ここで、JIS S3200-7(2000年改正版)の規定について説明すると、この規定は、

給水栓等のバルブや管及び継手等の水道用器具に対する浸出性能の試験方法及び分析結果の補正について規定しており、この浸出試験は、供試品となる水道用器具の内部にあらかじめ規定成分に調整された浸出液を満たして密封し、16時間放置した後の浸出液を試料液として、この試料液中の成分を分析するものである。

[0099] 浸出試験の対象となる水道用器具は、浸出液を満たす前にその内部を水道水並びにJIS K0050に規定の水により洗浄したり、更に必要に応じてコンディショニング(浸出液による洗浄・放置を繰り返す処理)を行う前処理が施される。これらの前処理は、浸出試験の対象となる水道用器具の種類、具体的には末端給水用具(例えば、水栓)、給水管、配管途中に設置される給水用具(例えば、バルブ)毎に規定されている。この前処理のうち、コンディショニングは、これを実施しなくても上記試料液が基準を満たすことが明らかな場合は省略が認められている。後述する実施例においては、コンディショニングは省略しており、本規定に基づき、水で3回洗浄処理を施したバルブ等を用いて試料液の分析を行った。

[0100] また、試料液の分析結果(各成分の浸出量)は、本規定に基づき、上記給水用具別に補正計算して評価を行っている。末端給水器具である温水混合水栓において、評価対象器具における飲料水が接触する部分の内容積が1リットル以下の器具は、実際の浸出量を1リットルで除すと共に、評価対象器具における飲用に供する水の接触容積(本実施例における水栓では155ml)を乗じて補正值としている。配管途中に設置される給水用具であるバルブは、本規定に基づき、実際の浸出量を25で除して補正值としている。

実施例 1

[0101] 本発明におけるニッケル溶出防止方法を適用した実施例を比較例と共に詳述する。地金材料がCAC406である板部材にニッケルめっきを施工したものをを用いた。めっき方法は3種類あり、電解ニッケルめっき(めっき厚2〜3 μm)、電解ニッケルクロムめっき(めっき厚Ni10 μm 、Cr0.1 μm)、無電解ニッケルめっき(めっき厚約10 μm)を施した試験片(全面めっき施工品:接液面積約5000 mm^2)を用意した。各試験片における接液面の形成方法及び試験方法は、上述した「口元からのニッケル浸出源特定試験」と同じである。試験結果を表6に示すと共に、グラフ化したものを図18に示

す。

[0102] [表6]

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni 浸出量mg/l			Pb 浸出量mg/l				
			実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	末端補正值 (a)*(160/1000)	実測値 (b)	配管途中補正值 (b)/25	末端補正值 (b)*(160/1000)		
本発明	1 電解ニッケルめっき Ni：2～3μm	表面処理：混酸[硝酸(4wt%)＋塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成：[BTA(0.5wt%)＋3577リ酸＋少量のホウ酸]	0.005	0.0002	0.0007	0.001	0.0001	0.0002		
	2 電解ニッケルクロムめっき Ni：10μm、Cr：0.1μm	表面処理：混酸[硝酸(4wt%)＋塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成：[BTA(0.5wt%)＋3577リ酸＋少量のホウ酸]	0.069	0.0027	0.0110	0.008	0.0003	0.0013		
	3	電解ニッケルめっき Ni：10μm、Cr：0.1μm	表面処理：混酸[硝酸(4wt%)＋塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成：[BTA(0.5wt%)＋3577リ酸＋少量のホウ酸]	0.001	0.0000	0.0001	0.009	0.0003	0.0014	
比較例	4	電解ニッケルめっき Ni：2～3μm	リフアレンス（未処理）	0.399	0.0160	0.0638	0.010	0.0004	0.0016	
	5	電解ニッケルめっき Ni：2～3μm	表面処理：混酸[硝酸(4wt%)＋塩酸(0.4wt%)]	0.118	0.0047	0.0189	0.004	0.0002	0.0006	
	6		保護膜形成：リン酸(0.9wt%)	0.501	0.0201	0.0802	0.007	0.0003	0.0011	
	7		保護膜形成：リン酸(0.9wt%) 100℃10分乾燥	0.471	0.0188	0.0753	0.007	0.0003	0.0012	
	8		表面処理：混酸[硝酸(4wt%)＋塩酸(0.4wt%)]	0.099	0.0039	0.0158	0.012	0.0005	0.0019	
	9		保護膜形成：リン酸(0.9wt%)	表面処理：[硫酸(200g/l)＋過酸化水素水(20g/l)]	0.773	0.0309	0.1237	0.092	0.0037	0.0147
10	無電解ニッケルめっき Ni：10μm	リフアレンス（未処理）	0.271	0.0108	0.0433	0.020	0.0008	0.0032		

BTA: ペンタトリアール

- [0103] 酸洗浄処理と、ベンゾトリアゾール＋ステアリン酸＋オレイン酸による保護膜形成処理を施した供試品No.1, No.3のニッケル浸出量は0.0001～0.0007mg/l(末端の給水器具における補正值)であり、末端の給水器具における浸出基準0.001mg/lを満たすものであった。また、前記保護膜形成処理のみ施した供試品No.2のニッケル浸出量は0.0027mg/l(配管途中の給水器具における補正值)であり、配管途中の給水器具における浸出基準0.01mg/lを満たすものであった。従って、前記保護膜形成の前に硝酸＋塩酸から成る混酸による表面処理を施すことで保護膜がより強固となり、末端の給水器具におけるニッケル浸出基準0.001mg/lを満たすことが確認された。
- [0104] 一方、比較例においては、供試品No.9のように硫酸＋過酸化水素水による表面処理のみ施す場合や、供試品No.6, No.7のようにリン酸による保護膜形成処理のみ施す場合では、浸出基準を満たすことができず、かえってニッケルの浸出量が増えている。なお、硝酸＋塩酸から成る混酸による表面処理を施した供試品No.5, No.8では、配管途中の給水器具における浸出基準を満たしている。
- [0105] 鉛浸出量は、供試品が合金表面に鉛が偏析しにくい試験片であるため、比較例に属する供試品でも浸出基準0.01mg/lを満たすものであったが(供試品No.9を除く)、本発明の処理を行っても鉛浸出量を引き続き抑制することができ、No.1の供試品においては、鉛浸出量を更に低減することができる。なお、供試品No.2, No.6, No.7のように、保護膜を形成しても鉛の浸出量は大幅な低減には至っていないことから、鉛の上には保護膜は載らないと推察される。供試品No.9では、かえって鉛の浸出量が増えている。

実施例 2

- [0106] 地金材料がCAC406である板部材に電解ニッケルめっき(めっき厚2～3 μ m)を施工し、上述した表6と同様のマスキングを行った上で、図16(b)に示すように、幅aにわたってめっきを除去し、この除去部位において地金材料が接液する試験片を用意した。各試験片は2枚用意し、総接液面積(約5000mm²)に占めるめっき面の割合が約半分となるように設定した(部分めっき施工品:めっき接液面積約2500mm²)。試験方法は、上述した「口元からのニッケル浸出源特定試験」と同じである。試験結

果を表7に示すと共に、グラフ化したものを図19に示す。

[0107] [表7]

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni浸出量mg/l			Pb浸出量mg/l		
			実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	末端補正值 (a)*(160/1000)	実測値 (b)	配管途中補正值 (b)/25	末端補正值 (b)*(160/1000)
本発明	電解ニッケルめっき Ni: 2~3 μ m	表面処理 : 混酸[硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA(0.5wt%) + アジリ酸 + 少量のヒドリ酸]	0.003	0.0001	0.0005	0.023	0.001	0.004
			0.005	0.0002	0.0008	0.011	0.000	0.002
			0.006	0.0002	0.0010	0.053	0.002	0.008
			0.035	0.0014	0.0056	0.103	0.004	0.016
比較例	電解ニッケルめっき Ni: 2~3 μ m	表面処理 : 混酸[硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成 : BTA(1wt%) 保護膜形成 : [BTA(0.5wt%) + アジリ酸 + 少量のヒドリ酸] リフアレンス (未処理)	0.118	0.0047	0.0189	0.161	0.006	0.026
			0.236	0.0094	0.0378	0.072	0.003	0.012
			0.291	0.0116	0.0466	0.148	0.006	0.024

[0108] 酸洗浄処理と、ベンゾトリアゾール＋ステアリン酸＋オレイン酸による保護膜形成処理を施した供試品No.11, No.12、及び酸洗浄処理と、ベンゾトリアゾールによる保護膜形成処理を施した供試品No.13のニッケル浸出量は0.0005～0.0010mg/l(末端の給水器具における補正值)であり、末端の給水器具における浸出基準0.001mg/lを満たすものであった。また、ベンゾトリアゾール＋ステアリン酸＋オレイン酸による保護膜形成処理のみ施した供試品No.14のニッケル浸出量は0.0014mg/l(配管途中の給水器具における補正值)であり、配管途中の給水器具における浸出基準0.01mg/lを満たすものであった。従って、前記保護膜形成の前に硝酸＋塩酸から成る混酸による表面処理を施すことで保護膜がより強固となり、末端の給水器具におけるニッケル浸出基準0.001mg/lを満たすことが確認された。

[0109] 一方、比較例においては、供試品No.17のように硫酸＋過酸化水素水による表面処理のみ施した場合では、浸出基準を満たすことができなかった。なお、硝酸＋塩酸から成る混酸による表面処理を施した供試品No.16では、配管途中の給水器具における浸出基準を満たした。

[0110] 鉛浸出量は、地金が接液する試験片を供試品としたことから、比較例に属する供試品では浸出基準0.007mg/lを満たすものはなかったが、本発明における処理を行うことで、上記基準を満たすことが確認された。

実施例 3

[0111] 純ニッケル鋼(純度99.98%)の板部材を試験片として用意した(純ニッケル鋼:接液面積約5000mm²)。各試験片における接液面の形成方法及び試験方法は、上述した「口元からのニッケル浸出源特定試験」と同じである。試験結果を表8に示す。

[0112] [表8]

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni浸出量mg/l		
			実測値 (a)	配管途中補正値 (a)/25	末端補正値 (a)*(160/1000)
比較例	純ニッケル鋼 (純度99.8%)	リファレンス (未処理)	0.029	0.0012	0.0046
		表面処理 : 混酸 [硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)]	0.365	0.0146	0.0584
		保護膜形成 : [BTA(0.5wt%) + 577リソ酸 + 少量のセリコ酸]	0.020	0.0008	0.0032
		保護膜形成 : BTA(1wt%)	0.021	0.0008	0.0034
		表面処理 : 混酸 [硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA(0.5wt%) + 577リソ酸 + 少量のセリコ酸]	0.010	0.0004	0.0016
22					

[0113] 供試品No.20～No.22にあつては、配管途中の給水器具における浸出基準0.01 mg/lを満たすものの、末端の給水器具における浸出基準0.001mg/lを満たすことはできなかった。また、同表に示されるように、硝酸+塩酸から成る混酸による表面処理を施した供試品No.19のニッケル浸出量が、供試品No.18(リファレンス)のそれよりも上回っているのは、ニッケル(いわゆる金属ニッケル)が酸により溶かし出され

たというよりも、ニッケルの表面が酸により活性化され、ニッケルが水分子と結び付き易くなったことが要因である。しかしこれは、ニッケルの表面が酸によって浸食されているということではない。これを実証すべく、以下の試験を行った。

[0114] 本試験では純ニッケル鋼の板部材(5mm×5mm×0.8mm角)を試験片として3枚用意した。脱脂剤(有機溶剤)にてこの試験片の表面を脱脂した後、精密電子天秤(0.1mg単位まで測定可能)を用いてその重量を測定し、次いで、硝酸4wt%+塩酸0.4wt%から成る混酸溶液に10分浸漬した後、これを乾燥させて同電子天秤にてその重量を測定し、混酸処理の前後で重量の変化が見られるかを確認した。測定結果を表9に示す。

[0115] [表9]

試験片	混酸処理前の重量 (mg)	混酸処理後の重量 (mg)
1	144.3	144.3
2	134.3	134.3
3	143.0	143.0

[0116] 同表から明らかであるように、酸洗浄処理の前後で重量の変化は見られず、混酸溶液によってニッケルが浸食されていないことが確認できた。混酸処理のみで末端器具のニッケル浸出基準を満たすように、混酸の濃度を濃くしたり、他の酸成分を添加することも考えられるが、このような処理液に実際の水栓を浸漬してしまうと、内表面のニッケルはもとより、外表面のめっきまで剥れてしまうものとなる。本発明の処理によれば、浸漬処理という生産性のよい処理方法を用いつつ、外表面のめっきには影響を与えることなく、内表面のニッケルや鉛の溶出を所定の浸出基準を満たすレベルまで抑制することができる。

実施例 4

[0117] 次に、ボール弁である実製品に対し、本発明におけるニッケル溶出防止方法を適用した実施例を比較例と共に詳述する。10Kボール弁(C3771製)呼び径1/2B、内容積25ml、接液面積はバルブボデーの内面やボール弁体の表面等、接液する全ての内表面積として3440mm²であるものを供試品とした。ニッケルクロムめっき処理後、ニッケル除去工程として酸洗浄処理を行う。酸洗浄の処理条件は、硝酸4wt

% + 塩酸0.4wt%、処理温度25℃、処理時間10分、供試品全体を浸漬処理し、ニッケルと共に鉛も除去する。酸洗浄処理後、保護膜形成工程にて、供試品の内面全面に保護膜を形成する。処理条件は、ベンゾトリアゾール0.5wt% + ステアリン酸 + 少量のオレイン酸、処理温度50℃、処理時間5分、供試品全体を浸漬処理する。浸出量は、JIS S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水器具として、コンディショニングを行わず、浸出試験を実施した。試験結果を表10(ボールバルブ)に示す。

[0118] [表10]

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni/浸出量mg/l		Pb/浸出量mg/l	
			実測値 (a)	配管途中補正値 (a)/25	実測値 (b)	配管途中補正値 (b)/25
本発明	電解ニッケルクロムめっき	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + 377リソ酸 + 少量のオレイン酸]	0.201	0.008	0.001	0.000
			0.067	0.003	0.055	0.002
		表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (1wt%) + 377リソ酸 + 少量のオレイン酸]	0.012	0.000	0.025	0.001
		保護膜形成 : BTA (1wt%)	0.20	0.008	0.100	0.004
比較例	電解ニッケルクロムめっき	リファレンス (未処理)	0.400	0.016	0.150	0.006

[0119] リファレンス(未処理)である供試品No.27のニッケル浸出量が0.016mg/l(補正値)であるのに対し、酸洗浄処理と、ベンゾトリアゾール＋ステアリン酸＋少量のオレイン酸による保護膜形成処理を施した供試品No.23～No.25、及びベンゾトリアゾールによる保護膜形成処理のみを施した供試品No.26においては、ニッケル浸出量は

0.000〜0.008mg/l(補正值)であり、配管途中の給水器具における浸出基準0.01mg/lを満たすものであった。

- [0120] リファレンス(未処理)である供試品No.27でも、その鉛浸出量が0.006mg/l(補正值)であり、配管途中の給水器具における浸出基準0.01mg/lを満たすものであったが、酸洗浄処理と、ベンゾトリアゾール+ステアリン酸+少量のオレイン酸による保護膜形成処理を施した供試品No.23〜No.25、及びベンゾトリアゾールによる保護膜形成処理のみを施した供試品No.26においては、更に鉛の浸出量を低減するものであった。

実施例 5

- [0121] 次に、水栓である実製品に対し、本発明におけるニッケル溶出防止方法を適用した実施例を比較例と共に詳述する。上記した市販シングルレバー混合栓(図9参照: CAC406製)、内容積155ml、接液面積はニッケルめっきが回り込んだ部位(図9において、領域A1〜A3)の内表面積として約3000mm²であるものを供試品とした。ニッケルめっき処理後、ニッケル除去工程として酸洗浄処理を行う。酸洗浄の処理条件は、硝酸4wt%+塩酸0.4wt%、処理温度25℃、処理時間10分、供試品全体を浸漬処理し、ニッケルと共に鉛も除去する。酸洗浄処理後、保護膜形成工程にて、供試品の内面全面に保護膜を形成する。処理条件は、ベンゾトリアゾール0.5wt%+ステアリン酸+少量のオレイン酸、処理温度50℃、処理時間5分、供試品全体を浸漬処理する。浸出量は、JIS 3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、末端の給水器具として、コンディショニングを行わず、浸出試験を実施した。測定結果を表11(シングルレバー混合水栓)に示す。

- [0122] [表11]

供試品 No.	めっき方法	処理方法	Ni浸出量mg/l		Pb浸出量mg/l	
			実測値 (a)	末端補正值 (a)*(155/1000)	実測値 (b)	末端補正值 (b)*(155/1000)
本発明 28	電解ニッケルクロムめっき	表面処理 : 混酸 [硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA(1wt%) + 37%リン酸 + 少量のオレイン酸]	0.006	0.0009	0.019	0.0029
比較例 29	電解ニッケルクロムめっき	リファレンス (未処理)	0.065	0.0101	0.225	0.0349

[0123] リファレンス(未処理)である供試品No.29のニッケル浸出量が0.0101mg/l(補正值)であるのに対し、酸洗浄処理と、ベンゾトリアゾール+ステアリン酸+少量のオレイン酸による保護膜形成処理を施した供試品No.28のニッケル浸出量は0.0009

mg/l(補正值)と、末端の給水器具における浸出基準0.001mg/lを満たすものであった。

[0124] リファレンス(未処理)である供試品No.29の鉛浸出量が0.0349mg/l(補正值)であるのに対し、酸洗浄処理と、ベンゾトリアゾール+ステアリン酸+少量のオレイン酸による保護膜形成処理を施した供試品No.28の鉛浸出量は0.0029mg/l(補正值)と、末端の給水器具における浸出基準0.007mg/lを満たすものであった。従って、本発明におけるニッケル溶出防止方法によれば、ニッケル浸出基準は勿論、鉛浸出基準も満たすことが確認された。

[0125] 実施例4、実施例5では、実際の製品が複雑な構造であり、その表面が平滑でないことを考慮し、保護膜を形成する処理条件を5分とした。そこで、供試品を実施例1と同様、地金材料がCAC406である板部材に電解ニッケルめっき(めっき厚2〜3 μ m)を施工した試験片X1にて実施し、ニッケル浸出量0.001mg/lを満足する保護膜形成に必要な処理時間について検証したところ、表12、図20に示す結果を得た。この結果から、30秒以上浸漬させることで、良好な保護膜の形成が可能であることが判った。

[0126] [表12]

処理方法	保護膜形成 処理時間	Ni浸出量mg/l		
		実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	末端補正值 (a)*(160/1000)
表面処理： 硝酸(4wt%)+塩酸(0.4wt%)	0秒	0.118	0.0047	0.0189
表面処理： 硝酸(4wt%)+塩酸(0.4wt%) 保護膜形成： BTA(0.5wt%)+ステアリン酸+少量のオレイン酸	5秒	0.080	0.0032	0.0128
	10秒	0.040	0.0016	0.0064
	30秒	0.005	0.0002	0.0008
	5分	0.005	0.0002	0.0008

[0127] 更にここで、保護膜形成成分であるステアリン酸とオレイン酸の有効濃度について検証した。供試品を実施例1と同様、地金材料がCAC406である板部材に電解ニッケルめっき(めっき厚2〜3 μ m)を施工した試験片X1を用いた。試験結果を表13並

びに図21、図22に示す。更に、実製品による確認として、実施例4と同じボール弁を供試品とした。試験結果を表14に示す。

[0128] [表13]

めっき方法	処理方法	Ni 浸出量 mg/l			Pb 浸出量 mg/l		
		実測値 (a)	配管途中補正值 (a)/25	末端補正值 (a)*(160/1000)	実測値 (b)	配管途中補正值 (b)/25	末端補正值 (b)*(160/1000)
電解ニッケルめっき Ni: 2~3 μm	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.1wt%)]	0.15	0.0060	0.024	0.024	0.001	0.0038
	表面処理 : 同上 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.3wt%)]	0.10	0.0040	0.016	0.023	0.001	0.0037
	表面処理 : 同上 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.5wt%)]	0.05	0.0020	0.008	0.024	0.001	0.0038
	表面処理 : 同上 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.7wt%)]	0.006	0.0002	0.0010	0.025	0.001	0.0040
	表面処理 : 同上 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.1wt%)]	0.003	0.0001	0.0005	0.023	0.0009	0.0037
	表面処理 : 同上 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.3wt%)]	0.006	0.0002	0.0010	0.021	0.0009	0.0034
	表面処理 : 同上 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.5wt%)]	0.01	0.0004	0.0016	0.022	0.0009	0.0035
	表面処理 : 同上 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + アジピン酸 (0.7wt%)]	0.01	0.0004	0.0016	0.022	0.0009	0.0035

めっき方法	処理方法	Ni 浸出量 mg/l		
		実測値 (a)	配管途中補正値 (a)/25	末端補正値 (a)*(160/1000)
電解ニッケルクロムめっき	表面処理 : 混酸 [硝酸 (4wt%) + 塩酸 (0.4wt%)] 保護膜形成 : [BTA (0.5wt%) + ジェリ酸 (0.1wt%)]	0.004	0.00016	0.0006

[0130] 本試験結果から、ステアリン酸は0.7wt%以上の含有で効果を示すことが判った。一方、オレイン酸は0.3wt%以下の含有で効果を示すことが判った。この有効濃度は、実製品においても優れた効果を示すことが実証された。

[0131] また、C3771には脱亜鉛腐食を起こす欠点があるため、本願出願人が開発した銅基合金(特開平7-207387号)を用いることで、耐脱鉛及び耐脱亜鉛特性を有する接液器材を提供することができる。この銅基合金は、Cu59.0〜62.0%、Pb0.5〜4.5%、P0.05〜0.25%、Sn0.5〜2.0%、Ni0.05〜0.30%を含有し、残りがZnと不可避不純物から成る組成(以上重量%)を有することを特徴とする耐食性及び熱間加工性に

優れた銅基合金であり、又は、Cu59.0～62.0%、Pb0.5～4.5%、P0.05～0.25%、Sn0.5～2.0%、Ni0.05～0.30%、Ti0.02～0.15%を含有し、残りがZnと不可避不純物から成る組成(以上重量%)を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化することを特徴とする耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金である。

[0132] 更に、本願出願人が開発した銅基合金(特開平10-317078号)を用いれば、上記特性の他、熱間加工性及び耐応力腐食割れ特性を有する接液器材を提供することができる。この銅基合金の特徴は、Cu58.0～63.0%、Pb0.5～4.5%、P0.05～0.25%、Sn0.5～3.0%、Ni0.05～0.30%を含有し、残部がZnと不可避不純物から成る組成(以上重量%)を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であり、又は、Cu58.0～63.0%、Pb0.5～4.5%、P0.05～0.25%、Sn0.5～3.0%、Ni0.05～0.30%、Ti0.02～0.15%を含有し、残部がZnと不可避不純物から成る組成(以上重量%)を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であることを特徴とする銅基合金であり、また、上記銅基合金でPとSnの組成比を $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.98)(\%) - Sn(\%)$ となるように配分した銅基合金である。

[0133] 更に、本願出願人が開発した銅基合金(特開2000-319736号)を用いれば、耐脱亜鉛性、切削加工性、熱間鍛造性等に優れたPbレスの銅基合金を提供することができる。この銅基合金の特徴は、 α 相、 $\alpha + \beta$ 相又は $\alpha + \beta + \gamma$ 相から成るベース相より低融点の成分を含有した銅基合金において、ベース相と低融点成分を分散化させる成分を含有させて、軟質相(Bi)と硬質相(Se+Cu、Se+Zn、 γ 相)で均一分散させることにより切削加工性を向上させた銅基合金であり、熱間鍛造用黄銅の場合には、Cu59.0～62.0%、Sn0.5～1.5%、Bi1.0～2.0%、Se0.03～0.20%、Fe0.05～0.20%、P0.05～0.10%の成分範囲を含有し、切削加工用黄銅の場合には、

Cu61.0〜63.0%、Sn0.3〜0.7%、Bi1.5〜2.5%、Se0.03〜0.20%、Fe0.1〜0.30%、P0.05〜0.10%の成分範囲を含有する鉛レス銅基合金である。

[0134] 更に、本願出願人が開発した銅基合金(特願2003-92217号)を用いれば、高温下での靱性の低下を改善して、機械的性質を更にCAC406に近づけたPbレスの銅基合金を提供することができる。この銅基合金の特徴は、少なくとも、Sn:2.8〜5.0重量%、Bi:0.4〜3.0重量%、 $0 < \text{Se} \leq 0.35$ 重量%を含有することにより、所定の切削性、及び鋳物の健全性を確保しつつ、機械的性質を向上させたものであり、具体的には、Bi:0.4〜3.0重量%、Se: $0 < \text{Se} \leq 0.35$ 重量%、Sn:2.8〜5.0重量%、Zn:5.0〜10.0重量%、Ni:3.0重量%以下、P:0.5重量%未満、Pb:0.2重量%未満の成分範囲を含有する鉛レス銅基合金である。

[0135] 上記の例に代表される耐食性や熱間加工性、耐応力腐食割れ特性に優れた銅基合金に、本発明におけるニッケル溶出防止方法を適用すれば、各特性に加えてニッケルの溶出を防止した銅合金製接液器材を提供することができる。また、上記の例に代表される鉛レス銅基合金を用いることで、鉛の溶出が極めて少ない銅基合金を提供することができる。この場合、図8に示すニッケル溶出防止方法の処理工程において、中和工程12、鉛除去工程13、水洗工程14を省略することができ、めっき工程15にてニッケルを含むめっきを施した後、ニッケル除去工程16、保護膜形成工程18を経ることによって、鉛・ニッケルの溶出を防止した銅合金製接液器材を提供することができる。

[0136] 更に、グリコールエーテル類、アルコール類、及びアミン類から選ばれた少なくとも1種を含んで成る有機溶剤に上述した保護膜形成成分を溶解させて、EN12471規格に基づくDMG試験に適合するようにしてもよい。グリコールエーテル類としては、例えば、3-メチル3-メトキシブタノール、ブチルセロソルブなど、アルコール類としては、ベンジルアルコールなど、アミン類としては、モルホリン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンのようなISO形状を有するアルカノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンのようなシクロ形状を有するアミン、長鎖のアルコールアミンなどが挙げられる。

[0137] EN12471規格に基づくDMG試験は、汗の影響を模擬して表面を人工汗で腐食

させる前処理及び加熱(50℃)が施され、その後、ニッケルイオンがアンモニアの存在下でジメチルグリオキシムに出会うと赤い反応を形成するという点に基づいている。これらの指示物質を綿棒に染み込ませ、対象物質上を強く磨耗させながら色の変化を見るもので、我々が直接ニッケル含有物質に触れることも想定した厳しいものとなっている。僅かな変色は $0.0005\text{mg}/\text{cm}^2/\text{week}$ を超えたと判断されるため、変色無しのみが合格とされる。実施例1と同様、地金材料がCAC406である板材の全面に、電解ニッケルめっき(めっき厚 $2\sim 3\mu\text{m}$)を施工した試験片X1を用い、硝酸(4wt%) + 塩酸(0.4wt%)から成る混酸表面処理を行った後、表15に示す保護膜形成剤を用いてニッケル溶出防止処理を施し、EN12471規格に基づくDMG試験とJIS 3200-7浸出試験を行った。試験結果を表15に示す。

[0138] [表15]

		保護膜形成剤 (wt%)										
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11
保護膜形成成分	ベンゾトリアゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	オレイン酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	3-メチル3-メトキシブタノール	33	50	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	エタノール	0.02	0.02	0.02	0.03	0.40	-	-	-	-	-	-
	エタノール-メタノール	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.28	-	-
溶剤	トリブチルアミン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	0.67
	イソブタン	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	NaOH	-	-	-	-	-	0.01	0.18	-	-	-	-
	軟化水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
JIS S3200-7 浸出試験		合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
EN12471規格 DMG試験		不合格	合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格

[0139] 表15中のNo.1は、ベンゾトリアゾールやオレイン酸から成る保護膜形成成分の水溶化に極めて有効である溶剤として、3-メチル3-メトキシブタノール33wt%やエタノール33wt%等を含むが、本試験結果は不合格であった。No.2では、揮発性を抑制する観点からエタノールは含有させず、3-メチル3-メトキシブタノールの濃度を50wt%に上げた溶剤としたことにより、本試験に合格したものの、溶剤成分が多いことから引火性が高くなり、また、強い薬品臭によって保護膜形成作業に支障が出るものであった。そこで、3-メチル3-メトキシブタノールの濃度を10wt%に留め、

他の成分の調整により改善を試みた。

- [0140] その結果、No.3～No.5に示すように、3-メチル3-メトキシブタノール10wt%とモルホリン0.03wt%以上を含んで成る有機溶剤、また、No.8及びNo.9に示すように、3-メチル3-メトキシブタノール10wt%とモノエタノールアミン0.02wt%以上を含んで成る有機溶剤、No.10及びNo.11に示すように、3-メチル3-メトキシブタノール10wt%とトリエタノールアミン0.05wt%以上を含んで成る有機溶剤に、保護膜形成成分を溶解させた場合で両試験とも合格となった。
- [0141] 表15中のNo.1とNo.10は同じ保護膜形成成分でありながら、No.1はDMG試験に不合格であった。これを検証すべく、JIS Z2371キヤス試験を実施した。腐食のメカニズムは、塩水噴霧と同様の塩水による腐食の他に、pHを下げることによる水素イオンによる腐食と、塩化銅に伴う銅イオンによる腐食効果が加わっている。更に腐食速度を高めるため、処理温度が50℃となっている。また、本来は純Ni鋼を用いて行うべきだが、純Niでは腐食した面でも変色(錆)が起こらないため判別できない。そこで、代替として純銅を用いたところ、No.1の保護膜形成剤を用いた場合では膜が剥離し全面が著しく腐食しているのに対し、No.10の保護膜形成剤を用いた場合では腐食はほとんど見られなかった。
- [0142] 従って、前述の保護膜形成成分に加え、これらの成分を水に溶解させる溶剤を特定することにより、保護膜形成作業において引火性や薬品臭による影響を抑えつつ、EN12471規格に基づくDMG試験に合格し得る皮膜を、ニッケルを含むめっき処理面に形成することができ、ニッケルを含むめっき処理が施された銅合金等に接触することに起因するニッケルアレルギーの発症を防ぐことができる。
- [0143] 更にここで、表15中のNo.1とNo.10を純Ni鋼に施し、有機薄膜の状態を紫外光電子分光法(UPS)とペニングイオン化電子分光法(PIES)にて分析した。有機薄膜のUPS、PIES分析とは、ビームをできるだけ細くし、対象ワークと平行にビームを照射して有機薄膜のみを観察する。
- [0144] 図24及び図25に、紫外光電子分光法(UPS)とペニングイオン化電子分光法(PIES)による分析結果を示した。図24に示す保護膜形成剤No.1の分析結果から、ベンゾトリアゾール分子に存在するフェニル基のピークが見られる。分子の結晶成長と

キヤス試験の結果を考慮すると、結晶の成長が局在化し、膜構造が不均一になっているものと考えられ、UPS、PIES光線が盛り上がったベンゾトリアゾール結晶塊に当たり、フェニル基のピークを捉えたものと推察される。

[0145] 一方、図25に示す保護膜形成剤No.10の分析結果から、分子数が圧倒的に少ないオレイン酸分子に存在するアルキル基とC—O結合のピークを捉えている。キヤス試験の結果も考慮すると、膜構造が均一になっているものと考えられ、UPS、PIES光線が背の高いオレイン酸の結晶束に当たり、アルキル基とC—O結合のピークを捉えたものと推察される。図26(a)に示すように、分子数の少ないオレイン酸の結晶列が基盤の目の如く細く網目状に成長し、その間のセル部分に基石の如く、ベンゾトリアゾールが規則的に詰まっており、しかも、図26(b)に示すように、分析ピークから各結晶は垂直ではなく、少し傾いているものと考えられる。

[0146] 上記観察を踏まえ、保護膜の構造をその形成過程に沿って詳述する。ベンゾトリアゾール、オレイン酸、有機溶剤、及び水から成る保護膜形成剤を用いた場合、乾燥工程において、先ず、溶剤成分が先に蒸発し、水に溶けないオレイン酸が水から分離する。次に、オレイン酸がその親水基をニッケル側(内側)に向け、撥水性を有するアルキル基(アルカンを含む)を非ニッケル側(外側)に向けて、ニッケルめっき面に傾斜起立した碁盤目状の結晶列を作る。ベンゾトリアゾールを含む水溶液は、オレイン酸の結晶列に弾かれ、基石の如く、オレイン酸の結晶列間に入れ込む。水溶液中のベンゾトリアゾールは、その親水基がオレイン酸の親水基に沿ってニッケル側(内側)に位置し、撥水部であるベンゼン環がオレイン酸の撥水部であるアルキル基に沿って外側に位置した状態、すなわち、オレイン酸と並行となる起立状態にて、オレイン酸の結晶列間のセルに詰まる。そして、水分が蒸発すると、ベンゾトリアゾールは前記セル位置にて凝縮され、保護膜の外表面には、オレイン酸の撥水部とベンゾトリアゾールの撥水部が並ぶものとなる。

[0147] ベンゾトリアゾールのみから成る保護膜は、平面分子であるベンゾトリアゾールが単にニッケルめっき面に平行に積層される構造であり、保護膜が剥がれ易いが、本発明におけるベンゾトリアゾールと有機酸とを組み合わせた保護膜は、ベンゾトリアゾールが上記のようにめっき面に対して起立状態となり凝縮するので、保護膜自身がより

強固なものとなる。なお、表15中に示した上記EN12471規格に基づくDMG試験に合格し得る保護膜形成剤のうち、溶剤としてトリエタノールを含有する保護膜形成剤が、上記キヤス試験の結果が最もよく、有機酸(オレイン酸)による結晶列(格子)を密にすると考えられることから、より好ましい。

- [0148] 本発明によれば、有機溶剤に溶解させて成る保護膜形成剤を、ニッケルを含むめっき処理が施された銅合金製、ステンレス鋼製、ニッケル合金製、鋼製等から成る、指輪、ネックレス、ピアス、イヤリング、時計(バンド)、めがね(フレーム)等の装身具、ミニカーや人形等の玩具、筆箱やクリップ等の文房具、メスや注射針等の医療機器、車椅子や松葉杖等の福祉介護機器、その他、装飾品、食品加工機器、医療品などに施して、これら製品・部品等に接触することに起因するニッケルアレルギーの発症を防ぐことができる。

産業上の利用可能性

- [0149] 本発明に係るニッケル溶出防止方法及びニッケル溶出防止用保護膜形成剤並びにニッケル溶出防止用洗浄剤は、青銅・黄銅製などの銅合金製接液器材をはじめ、ステンレス鋼製、ニッケル合金製、鋼製など、その他の材料から成る各種の製品・部品等にも適用することができ、ニッケル溶出を確実に防止することは勿論、更には鉛溶出をも防止しうる処理方法として、各種分野に広く提供することが可能である。

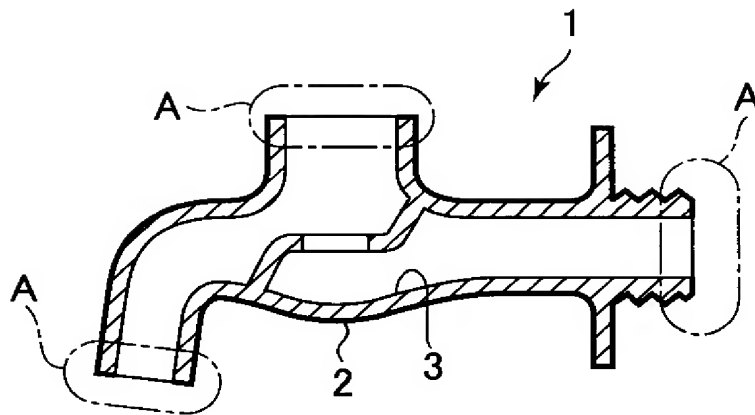
請求の範囲

- [1] 銅合金製接液器材にニッケルを含むめっき処理を施したニッケルの溶出防止方法において、前記接液器材の少なくとも接液面に保護膜形成剤を施して保護膜を形成し、この保護膜により、ニッケルの溶出を抑制するようにしたことを特徴とする銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [2] 前記保護膜形成剤は、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、若しくは直鎖脂肪酸等の有機酸とから選ばれた少なくとも1種を含んで成る請求項1に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [3] 前記保護膜形成剤を成すベンゾトリアゾールとカルボン酸等の有機酸とが二層を成すか、或いは両者が複合的に適宜な層を成して保護膜を構成する請求項2に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [4] 前記接液器材の接液部位のニッケルめっき層の表面に前記保護膜形成剤で保護膜を形成し、この保護膜を介して異種金属接触腐食によるニッケル溶出を抑制するようにした請求項1乃至3の何れか1項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [5] 前記ニッケルめっき層のピンホールに、銅とニッケルを絶縁するように前記保護膜形成剤で保護膜を形成した請求項4に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [6] 前記接液器材の接液部位のニッケルめっき層の表面に前記保護膜形成剤で保護膜を形成し、この保護膜を介して接液によるニッケルめっき自体の溶解を抑制するようにした請求項1乃至3の何れか1項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [7] 前記接液器材の少なくとも接液面に前記保護膜形成剤を施して保護膜を形成し、この接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を洗浄除去した請求項1乃至6の何れか1項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [8] 請求項7におけるニッケル溶出防止方法において、前記接液器材の接液部表面層を脱鉛化した銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。
- [9] 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、前記接液器材の内部に

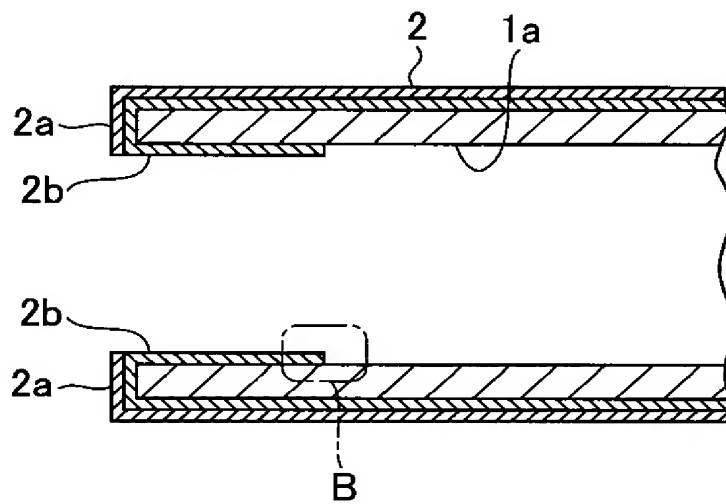
残渣として付着したニッケル塩と、接液部表面層に偏析した鉛の双方、或いは何れか一方を洗浄除去するようにした請求項7又は8に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止方法。

- [10] 前記保護膜を形成するものとして、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体、若しくは直鎖脂肪酸等の有機酸とから選ばれた少なくとも1種を含む形成剤である請求項1乃至9の何れか1項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用保護膜形成剤。
- [11] 前記接液器材の内部に残渣として付着したニッケル塩を除去し、かつ、前記接液器材の口元部位の金属ニッケルの除去を抑制するようにした請求項7乃至10の何れか1項に記載の銅合金製接液器材のニッケル溶出防止用洗浄剤。

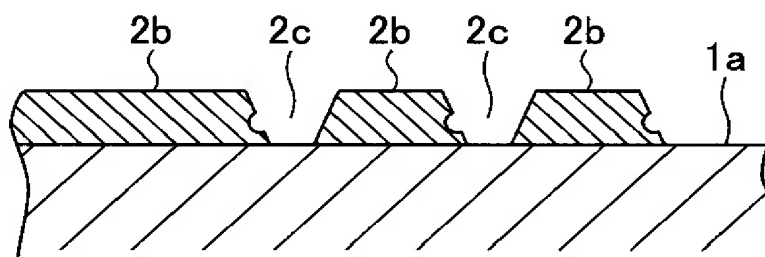
[図1]



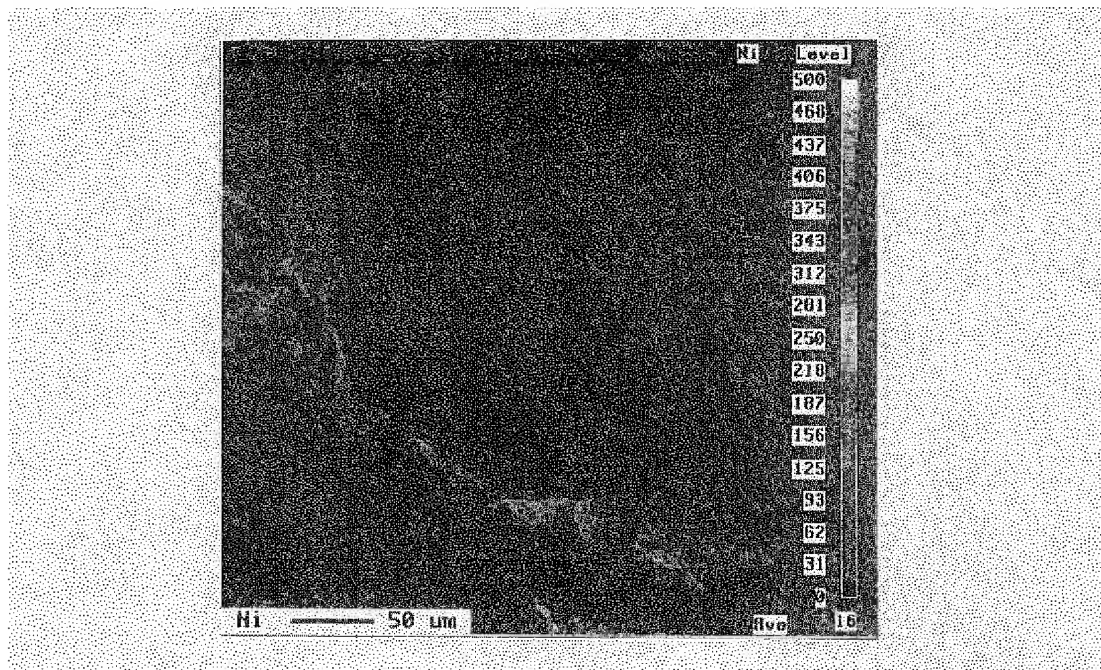
[図2]



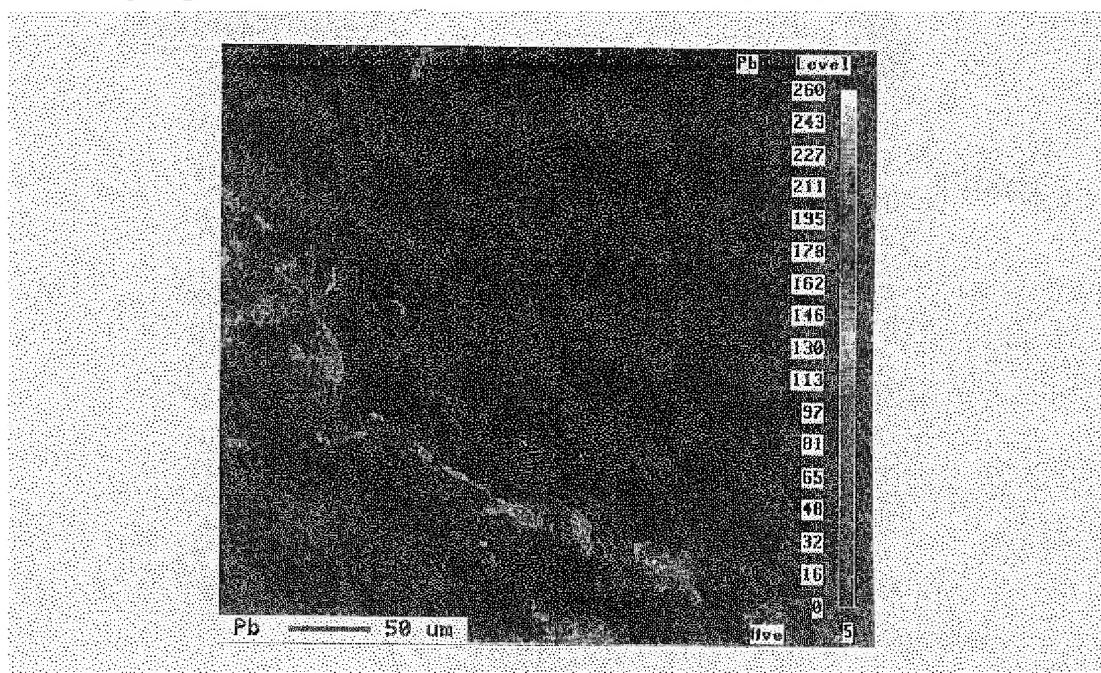
[図3]



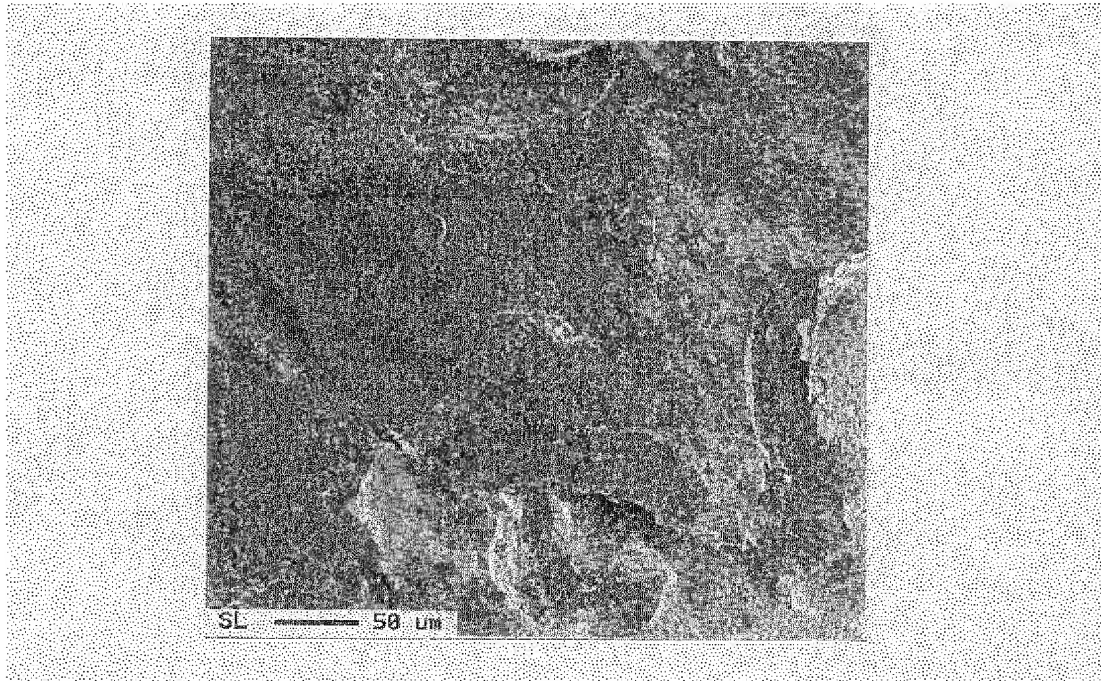
[図4]



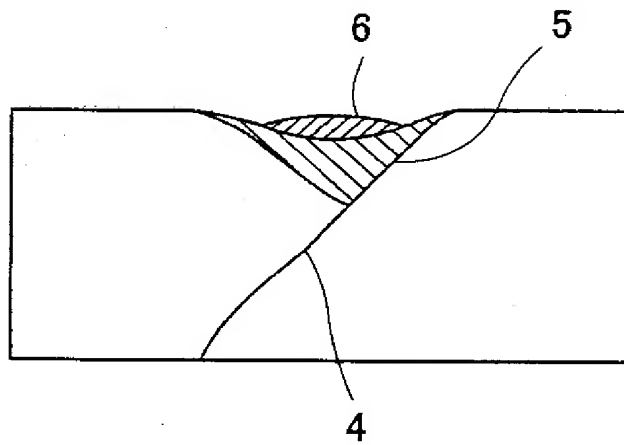
[図5]



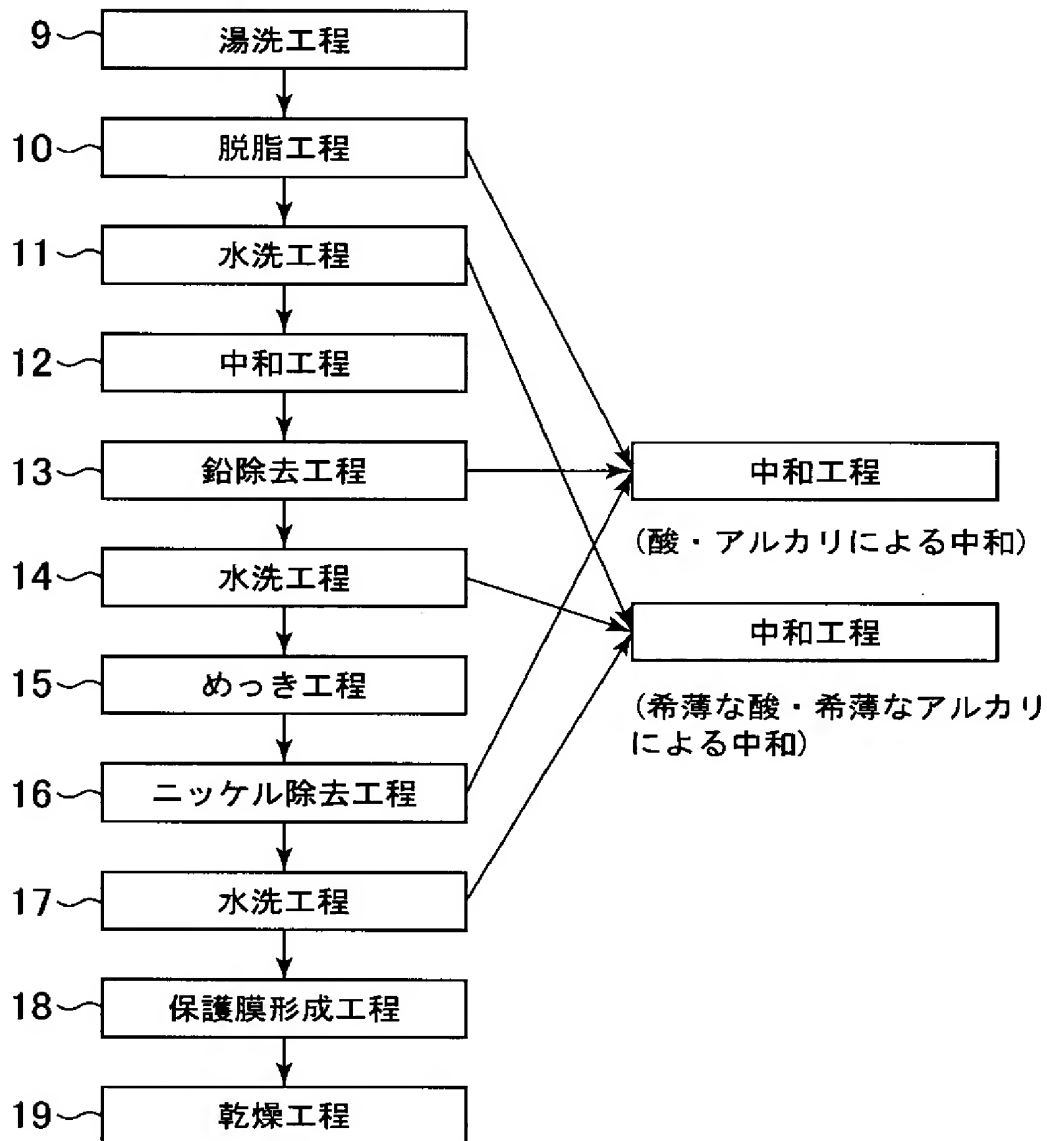
[[図6]]



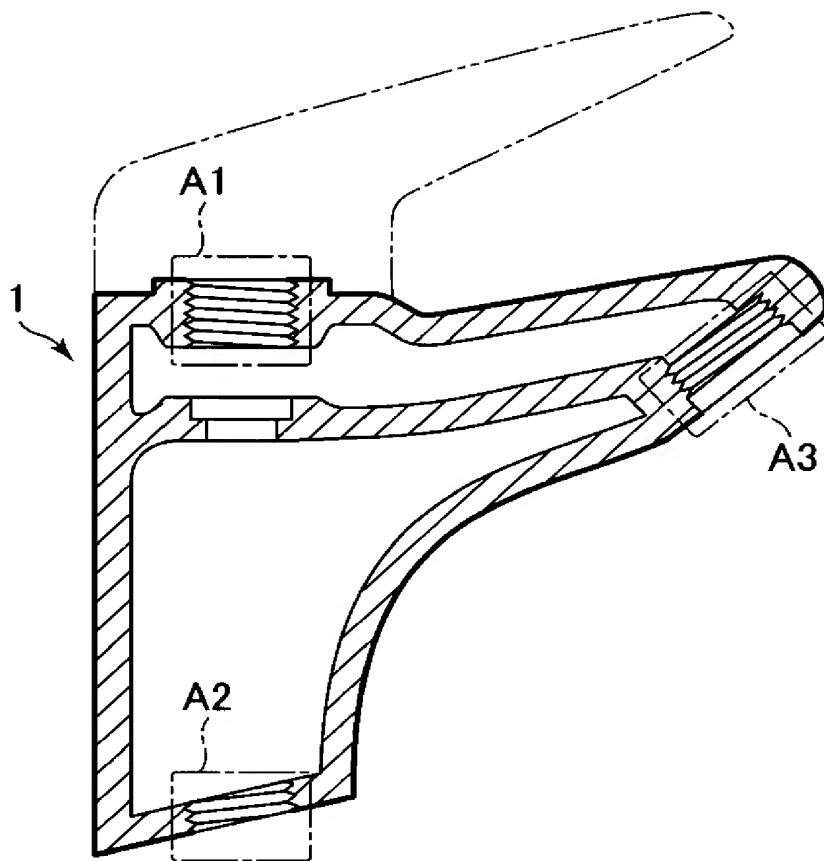
[[図7]]



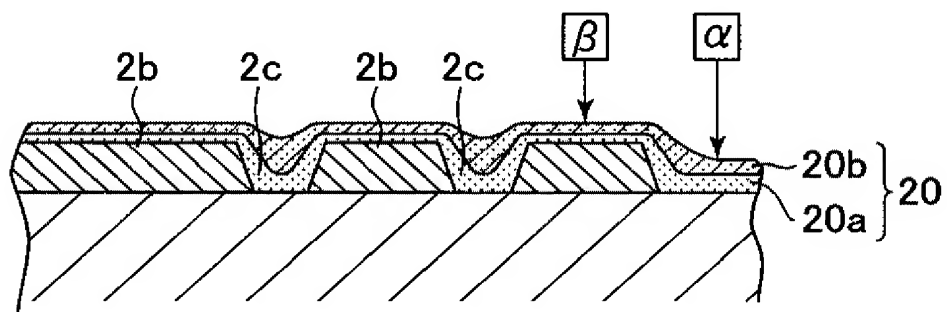
[図8]



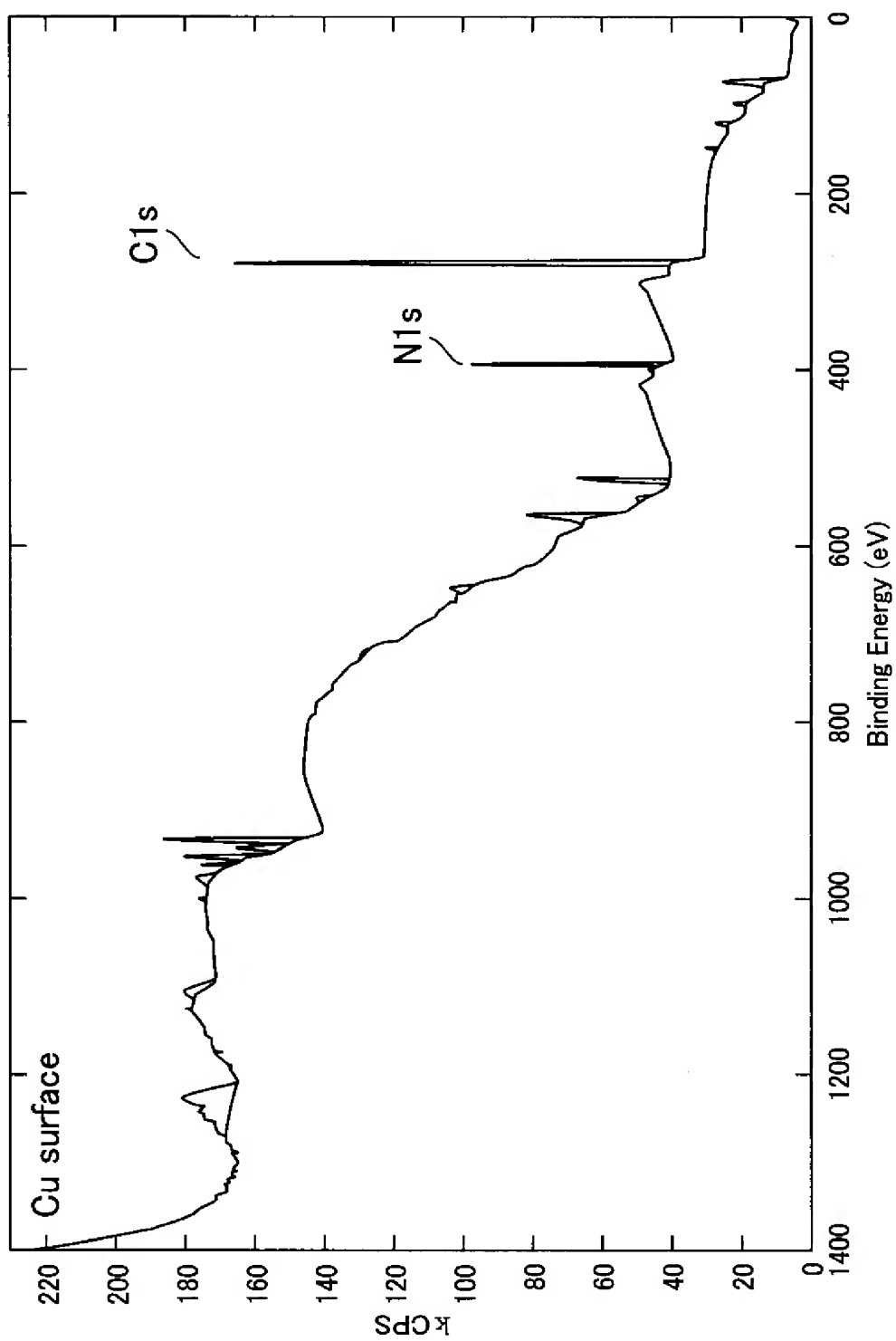
[図9]



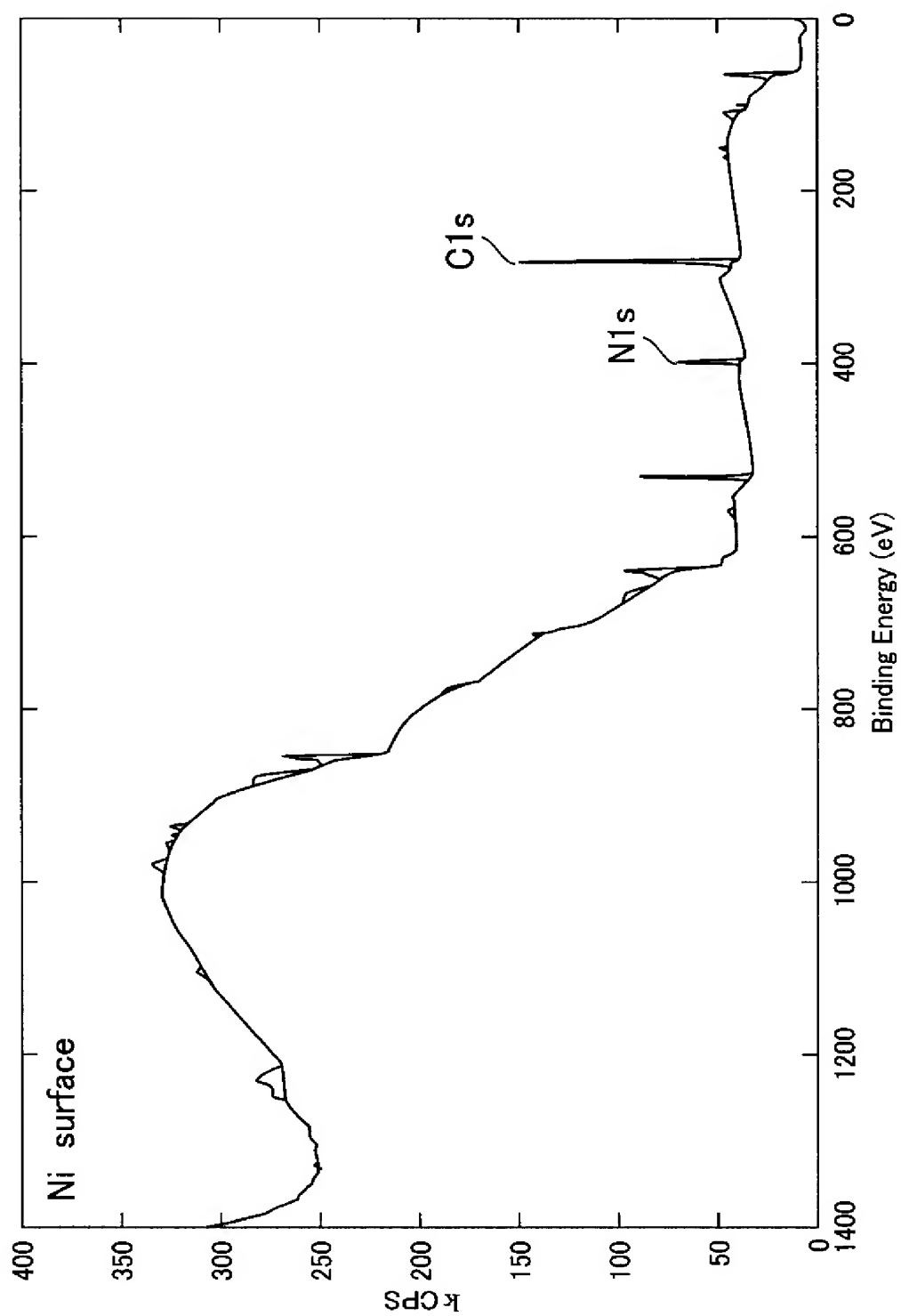
[図10]



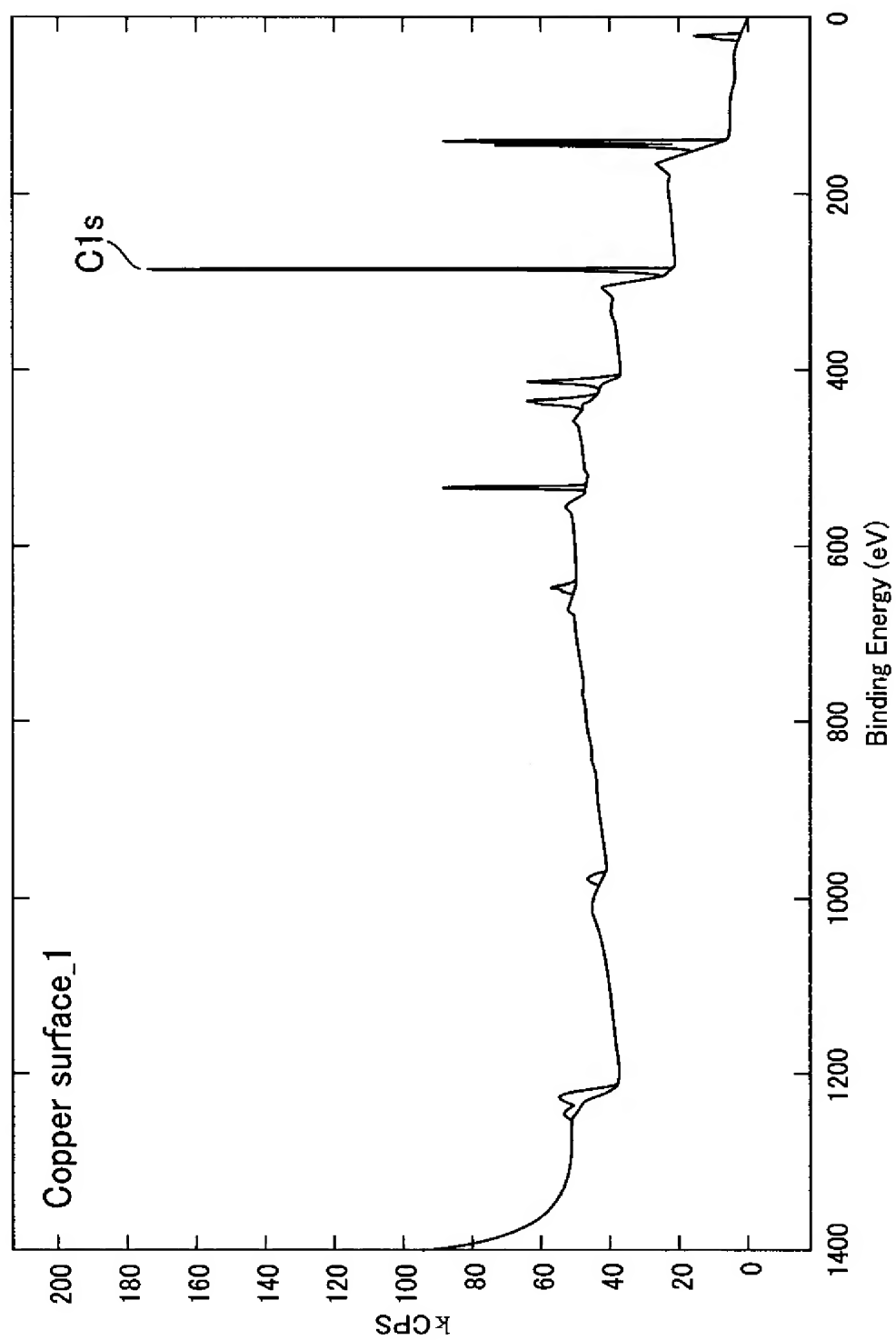
[図11]



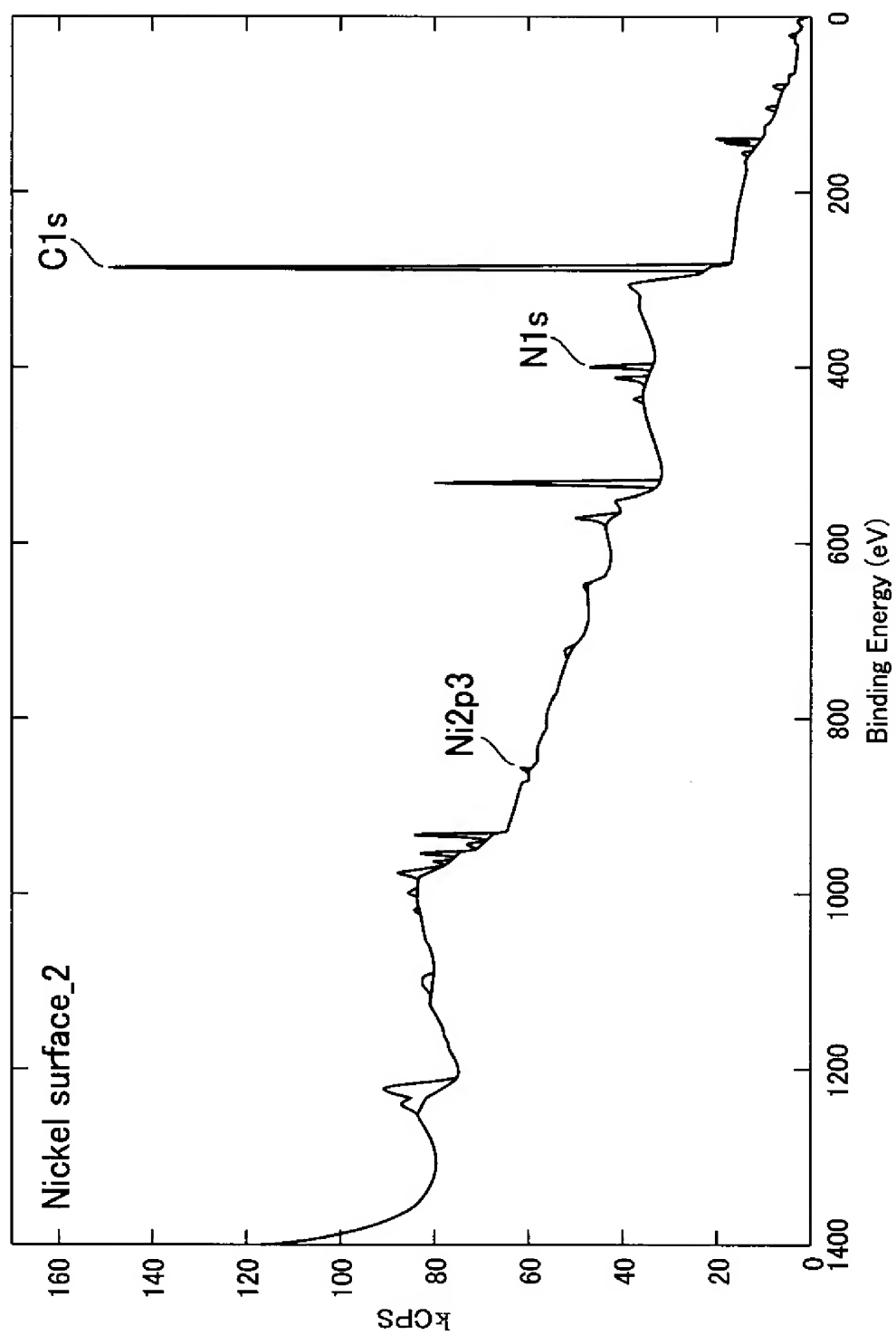
[図12]



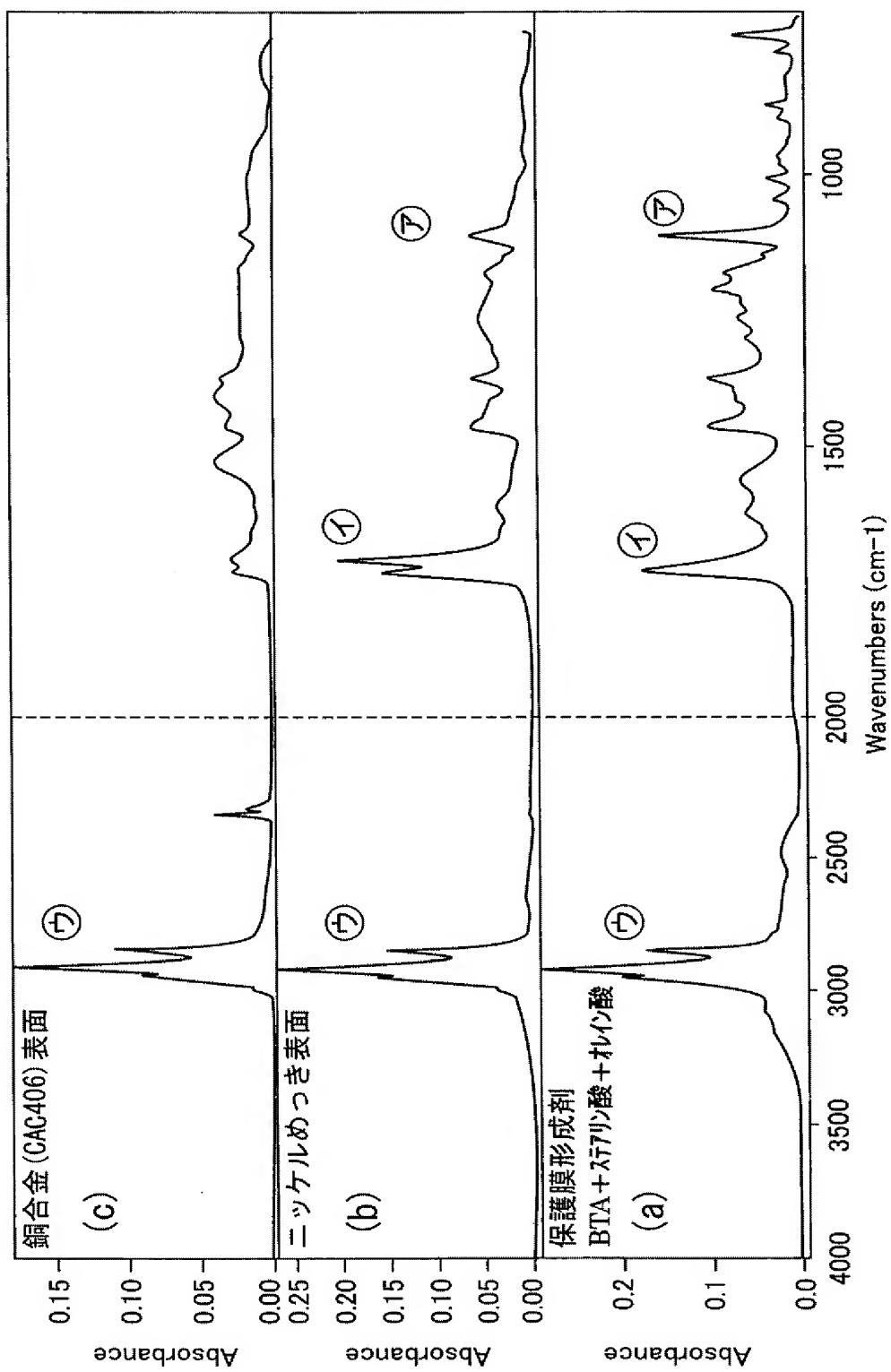
[図13]



[図14]

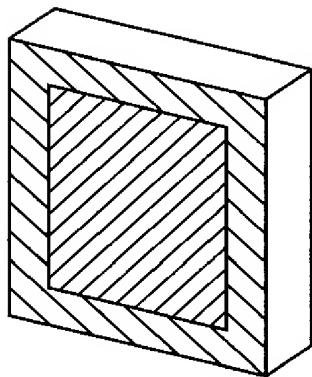


[図15]

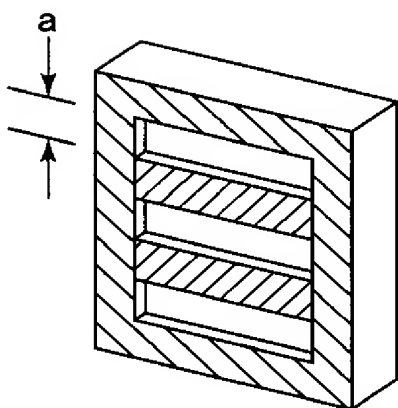


[図16]

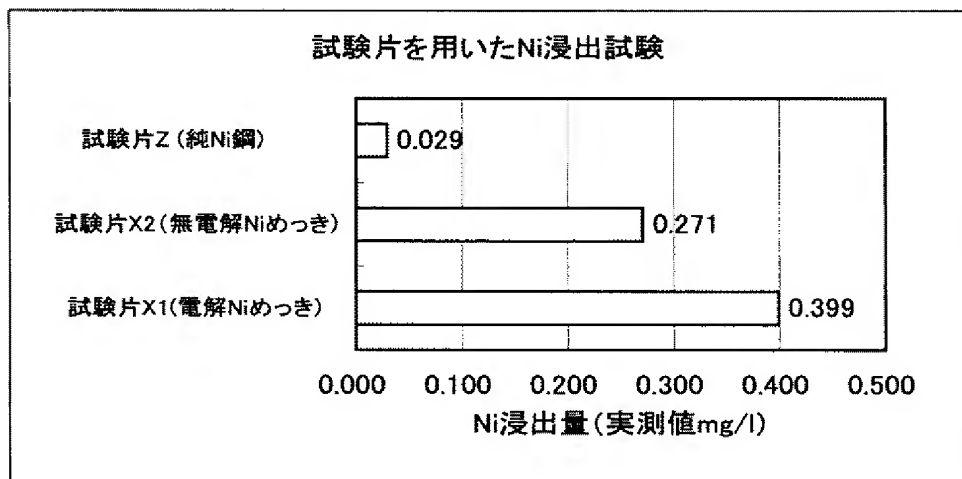
(a)



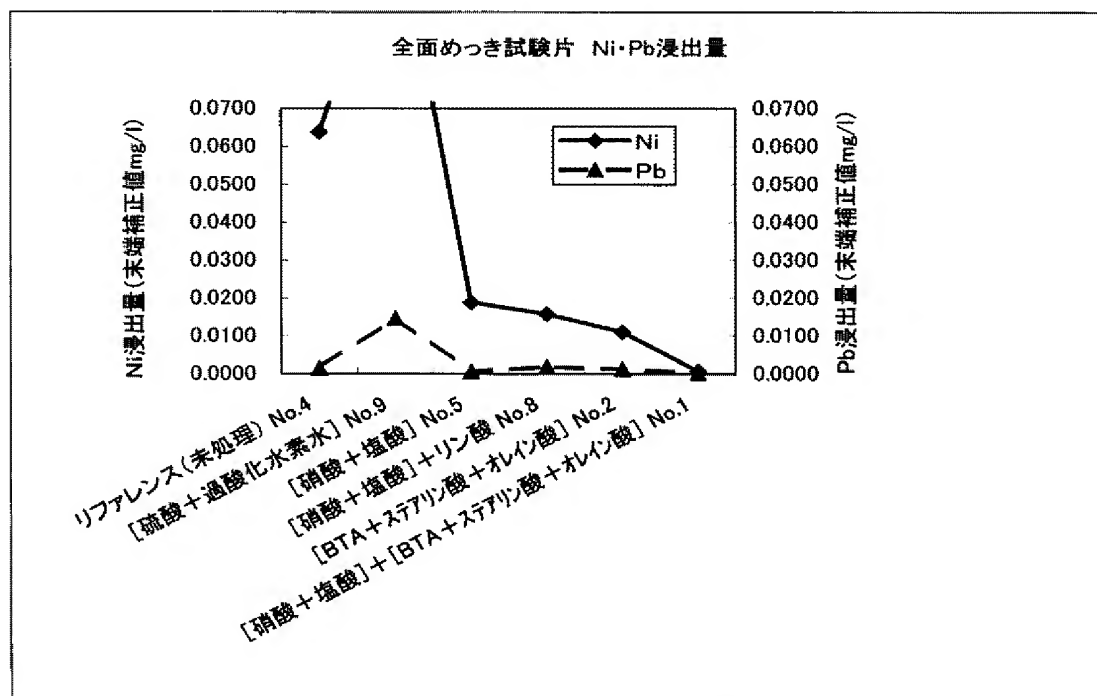
(b)



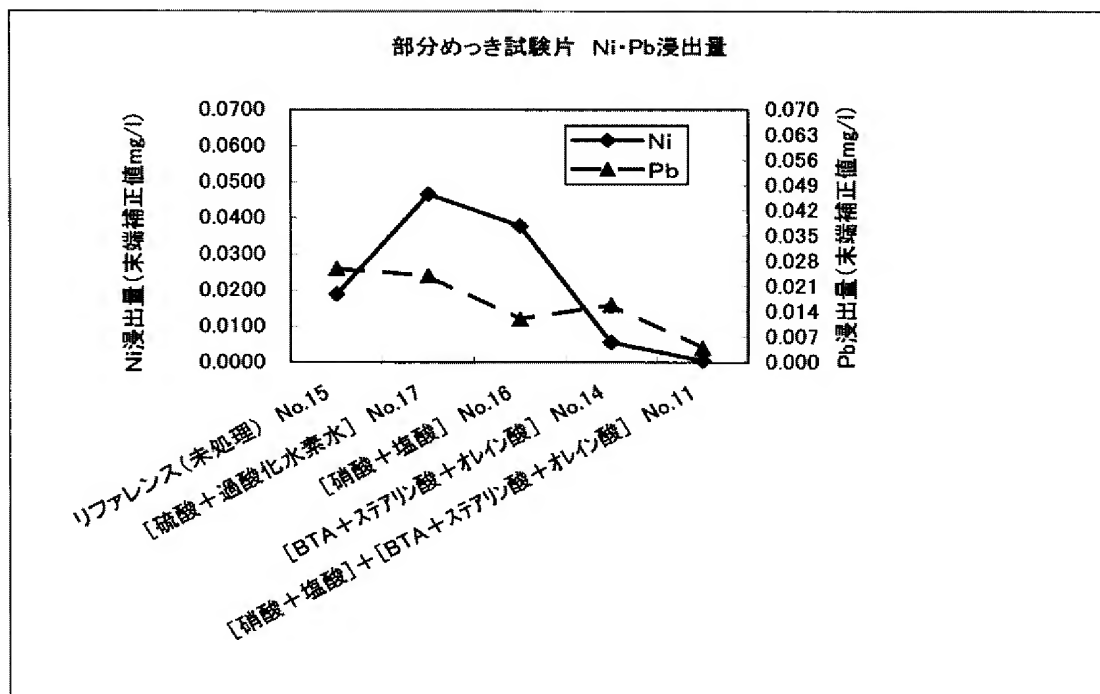
[図17]



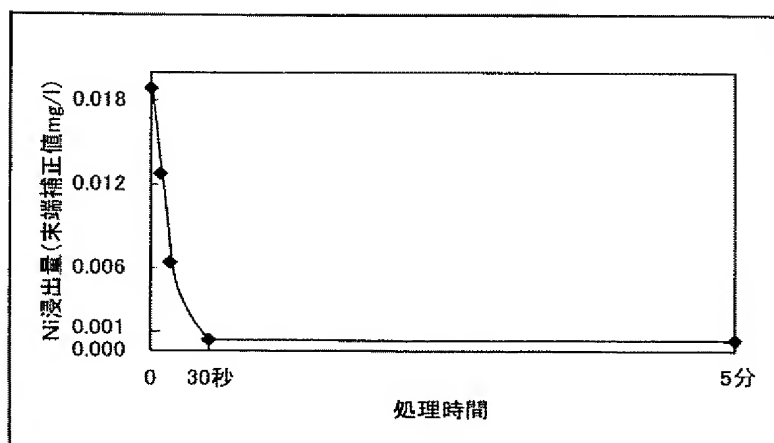
[図18]



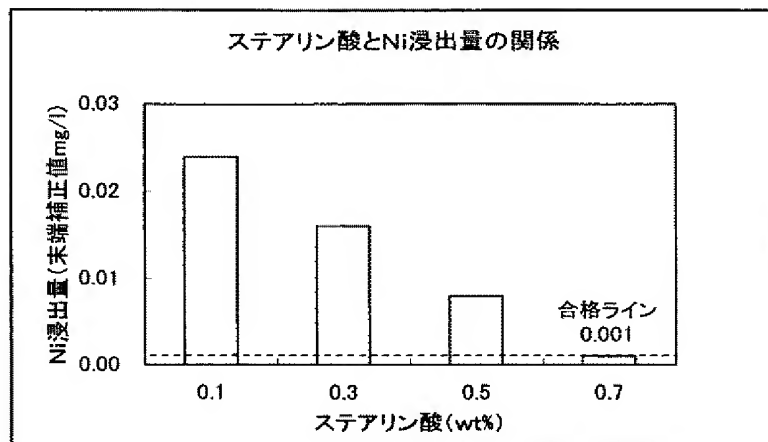
[図19]



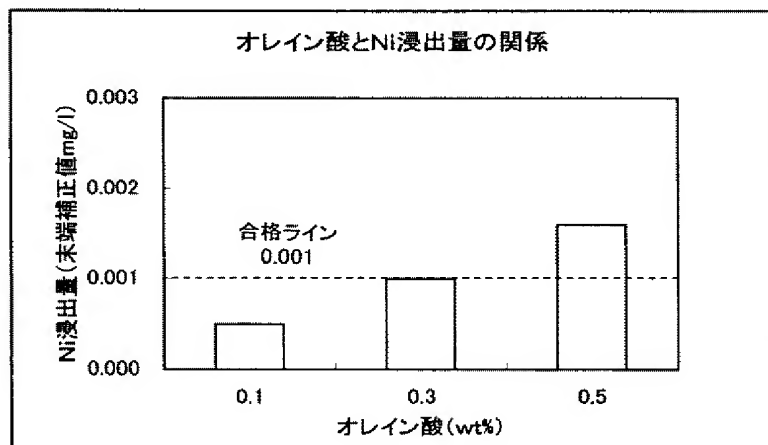
[図20]



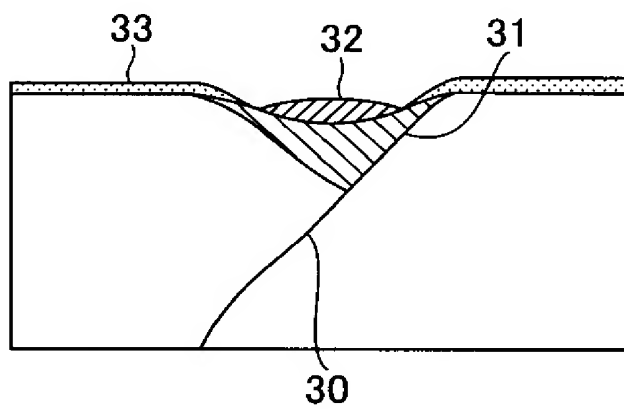
[図21]



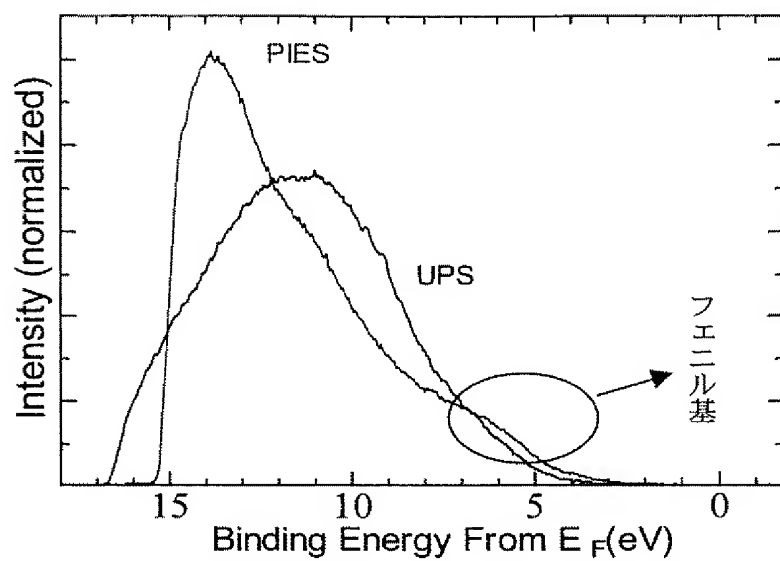
[図22]



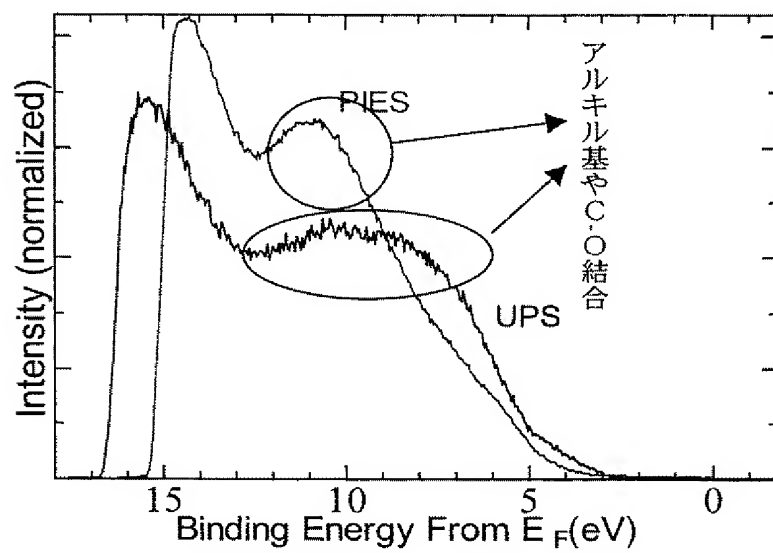
[図23]



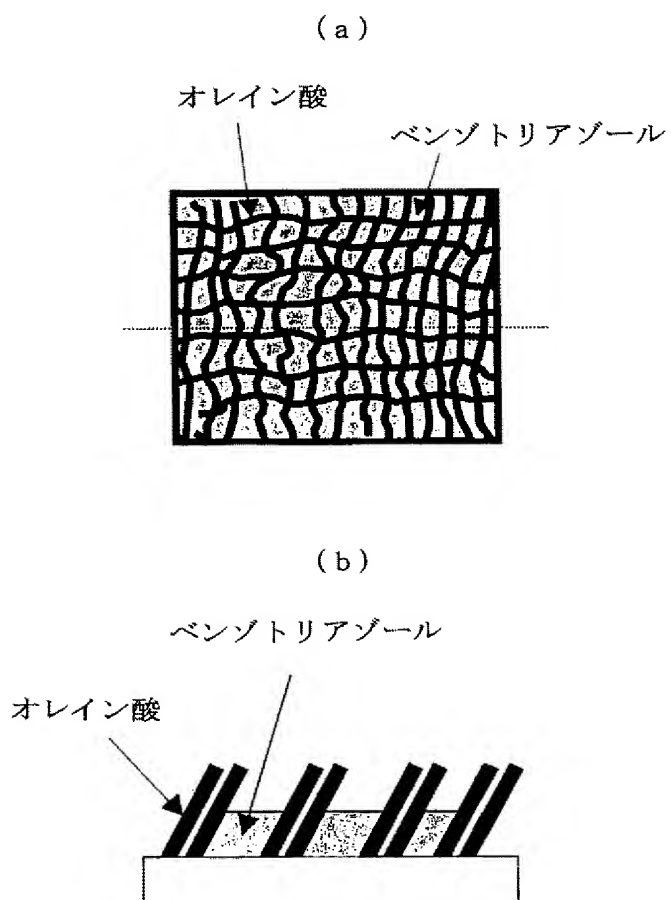
[図24]



[図25]



[図26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23F11/00, 17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23F11/00, 17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-180267 A (Koei Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; column 2, lines 15 to 18; column 4, line 48 to column 5, line 1 (Family: none)	1-6, 10 7-9, 11
A	JP 11-29887 A (Kitz Corp.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims & EP 892084 A1 & AU 9875049 A & CN 1214376 A & JP 2002-317284 A & JP 2002-327286 A	9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2005 (30.05.05)Date of mailing of the international search report
14 June, 2005 (14.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-510217 A (Europa Metalli S.P.A.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims & WO 1997/06313 A1 & AU 9530857 A & CN 1194020 A & EP 842332 A1 & KR 99036141 A & US 2002/043308 A1	9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23F11/00, 17/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23F11/00, 17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-180267 A (晃栄工業株式会社) 2002.06.26, 特許請求の範囲, 第2欄第15-18行, 第4欄第48行-第5欄第1行 (ファミリーなし)	1-6, 10
A		7-9, 11
A	J P 11-29887 A (株式会社キッツ) 1999.02.02, 特許請求の範囲 & EP 892084 A1 & AU 9875049 A & CN 1214376 A & J P 2002-317284 A & J P 2002-327286 A	9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 要

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

3134

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-510217 A (エウロパ メタリ ソチエタ ペ ル アチオニ) 1999. 09. 07, 特許請求の範囲 & WO 1997/06313 A1 & AU 953085 7 A & CN 1194020 A & EP 842332 A1 & KR 99036141 A & US 2002/0 43308 A1	9